PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM CHEMICZNEGO INSTYTUTU BADAWCZEGO I POLSKIEGO TOWARZYSTWA CHEMICZNEGO Z ZASIŁKIEM WYDZIAŁU NAUKI MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBLICZNEGO

ZESZYT 4. LWÓW, KWIECIEŃ 1927. ROCZNIK XI.

REDAKTOR: PROF. DR KAZIMIERZ KLING

ADOLF JOSZT i JÓZEF TROJAN.

O DEKSTRYNIE NIEODFERMENTOWANEJ DROŻDŻAMI WINIARSKIEMI W ZIEMNIACZANYM ZĄCIERZE GORZELNICZYM.

W kampanji r. 1923/24 przeprowadzano po raz pierwszy w Gorzelni doświadczalnej naszego Instytutu badania nad zastosowaniem drożdży winiarskich w ruchu ziemniaczanej gorzelni rolniczej.

Zaraz na początku przerobu temi drożdżami, a mianowicie rasą przechowywaną w naszym Instytucie pod znakiem „Nr. 3", pojawiły się spodziewane zresztą trudności pod postacią niedokładnego odfermentowania zacierów. Trudności te w stosunkowo dość krótkim czasie przemogło się zapomocą zastosowanych sposobów postępowania, a przez to uzyskano zupełnie normalne odfermentowanie zacierów do końca.

W pierwszym okresie badań t. j. wówczas, kiedy pozorne odfermentowanie zacierów takich wynosiło ponad 2° Bllga, a nieraz nawet dochodziło do 5° Bllga, przypuszczaliśmy, że przeszkodę dojścia fermentacji do końca stanowią te dekstryny, które w zacierze tym jeszcze tkwią, a które przedstawiają pewną odporność wobec czynników działających podczas końcowej fermentacji zacierów t. j. wobec amylazy i drożdży. Na innem miejscu będziemy mieli sposobność przedstawić wynik powyższych prac badawczych, technicznych. Obecnie pragniemy przedstawić dane doświadczalne dotyczące właśnie zbadania owych dekstryn, które stawały nam na przeszkodzie w wyrównaniu ruchu gorzelni, opartego na drożdżach winiarskich. Bliższe zbadanie tych dekstryn wydawało się nam rzeczą konieczną dla opanowania naszego procesu fermentacyjnego, a chociaż niezależnie od tego zdołaliśmy ruch gorzelni

doprowadzić przy drożdżach winiarskich do normalnego stanu, to jednak wyniki uzyskane w tych badaniach stanowić będą pewną podstawę do przeprowadzanych w dalszym ciągu w tym kierunku doświadczeń technicznych. Wynik naszej pracy nad wzmiankowaną wyżej dekstryną, a właściwie mieszaniną różnych dekstryn, postanowiliśmy ogłosić tu przedewszystkiem dlatego, że stanowi on pewną odrębną całość, a następnie także dlatego, że sprawa ta w literaturze naukowej dotąd niewyjaśniona, przedstawia się interesująco z dwóch przyczyn.

Pierwszą kwestją, jaka się tutaj wyłania, jest stosunek owych dekstryn do czynnika amylolitycznego pochodzącego ze słodu, a czynnego aż do końca fermentacji. Kwestja ta, pomimo nawet obfitej literatury dotyczącej enzymu, substratu i ich wzajemnego stosunku, nie jest ostatecznie dotąd wyświetlona. Zbytecznem byłoby cytować tu tę literaturę, tak z powodu jej obfitości, jak niemniej z tego powodu, że przy wielu sposobnościach literatura ta jest już zestawiona [1]). Reasumując wyniki prac badawczych na tem polu, trzeba powiedzieć, że istnieją w tym względzie dwa zdania: Jedno utrzymujące, że skrobia będąc maltzozanem ulega w całości działaniu amylazy i daje w 100% maltozę, że zatem niema właściwie dekstryn granicznych, opornych względem amylolitycznego czynnika słodu. Tu należy również ten pogląd, którym zwykle w technice tłumaczy się odfermentowanie dekstryn granicznych, a który twierdzi, że stan amylolitycznego rozkładu skrobi, charakteryzujący się powstawaniem około 75% maltozy i 25% dekstryn jest sui generis stanem równowagi i że naruszenie dopiero tego stanu równowagi przez usunięcie maltozy w jakikolwiek sposób (dializa, fermentacja) pozwala dokończyć amylazie jej dzieła odbudowy.

Według drugiego poglądu zaś ulega bezpośredniej diastatycznej czynności właściwie tylko około 75—80% skrobi z wytworzeniem maltozy, resztę zaś do 25% stanowią dekstryny graniczne, nie będące maltozanami, w dalekim stopniu odporne wobec enzymu diastatycznego. Do pierwszego poglądu przychyla się grono badaczy z Karrerem na czele, do drugiego ś. p. prof. Syniewski, Pringsheim i wielu innych. Oba te poglądy zdają się jednak zgadzać co do tej mianowicie sprawy, że odporność produktów odbudowy wobec amylazy staje się tem mniejszą, im bardziej proces rozkładu zbliża się do końca. W ostatnich czasach, t. j. już po otrzymaniu przez nas wyników obecnie publikowanych, dodaje Pringsheim [2]) pojęcie „komplementu" amylazy, którego

[1]) C. Oppenheimer: Die Fermente und ihre Wirkungen 5 wyd. 1926. — H. Pringsheim: Die Polysaccharide 2 wyd. 1923. — Karrer: Einführung in die Chemie der Kohlenhydrate 1926 i w. i.

[2]) H. Pringsheim u. W. Fuks: Ueber ein Komplement der Amylasen. Ber. Dtsch. Chem. Ges. **56**, 1762 (1923). — H. Pringsheim u. Schmalz: Ueber den Grenzabbau der Stärke u. ein Komplement der Amylasen. (II) Biochem. Zs. **142**, 108 (1923). — H. Pringsheim u. A. Beiser: Kompl. der Amylasen III, Biochem. Zs. **148**, 336 (1924). — H. Pringsheim u. G. Otto: Ueber das Komplement der Amylasen. IV. Biochem. Zs. **173**, 399 (1926).

obecność dopiero umożliwia właściwej amylazie dostateczny rozkład także i dekstryn granicznych. Pojęcia tego w naszej pracy uwzględnić nie mogliśmy, a znajdzie ono swe zastosowanie w podobnej sprawie, opracowywanej w dalszym ciągu przez jednego z nas.

W zakresie obu tych poglądów badane były jednak dotychczas tylko te dekstryny graniczne, które otrzymuje się albo pod wpływem amylazy samej, albo amylazy i drożdży typu gorzelniczego i piwowarskiego. Dekstryny zaś oporne wobec słodu i drożdży winiarskich, o ile nam wiadomo, w badaniach takich nigdy dotychczas uwzględnione nie były. Wydawało nam się rzeczą interesującą zbadanie także i tej kwestji, jakie zachowanie okażą dekstryny odporne wobec amylazy, otrzymane w obecności drożdży winiarskich.

Druga kwestja, jaka się tutaj nasuwa, odnosi się do stosunku takich dekstryn do rozmaitych gatunków i ras drożdży, zastosowanych bądź to w nieobecności, bądź to w obecności enzymu diastatycznego. Nie cytujemy również literatury tyczącej się tego przedmiotu, jej zestawienie bowiem znajduje się w jednem z dzieł Eulera [1]).

Jak wynikałoby z odnośnej literatury, kulminuje zagadnienie to w zdolności asymilacyjnej, jaką w wysokim stopniu drożdżaki są obdarzone. Mianowicie niektóre z nich, nie działając początkowo na dekstryny bądź to same, bądź to nawet w obecności amylazy, przez kulturę w odpowiednich pożywkach zyskują coraz bardziej właściwość odfermentowywania dekstryn granicznych. W stosunku do drożdży winiarskich utarło się w literaturze i technice przekonanie, że nie mają one wcale zdolności odfermentowywania dekstryn, nawet w obecności czynnika amylolitycznego. Z tego też powodu było dla nas ważnem zbadanie, czy i jakie zachodzą różnice w odnoszeniu się dekstryn granicznych do drożdży winiarskich w porównaniu do drożdży typowo gorzelniczych, a już specjalnie w odniesieniu do dekstryn pozostawionych przez drożdże winiarskie w stanie nieodfermentowanym.

W obliczu powyższych faktów znanych z literatury naukowej i technicznej, postawiliśmy sobie naczelne pytanie: Czy dekstryny pozostałe w zacierze gorzelniczym fermentowanym nie do samego końca przez drożdże winiarskie, ustosunkowują się odmiennie wobec tychże drożdży niż wobec drożdży typowo gorzelniczych. Tok tego badania podyktowany był samą naturą rzeczy i objął kolejno: wyosobnienie dekstryn z zacieru, rozsegregowanie ich zapomocą frakcjonowanego strącania alkoholem, bliższe zbadanie poszczególnych frakcyj, uwidocznienie ich stosunku do amylazy, a dopiero na końcu badanie zasadniczego pytania t. j. zachowania się poszczególnych frakcyj wobec drożdży gorzelniczych (rasa XII berlińska) i drożdży winiarskich (Nr. 3) przechowywanych w naszym Instytucie.

---

[1]) H. Euler: Chemie der Hefe und der alkoholischen Gärung 1915, str. 199—204.

Część doświadczalna.

Materjałem wyjściowym w podanych doświadczeniach był ziemniaczany zacier odfermentowany, pochodzący z ruchu Gorzelni doświadczalnej należącej do naszego Instytutu (kampanja 1923/24). Zacier ten pochodził z przeróbki prowadzonej drożdżami winiarskiemi. Nie był on jeszcze zupełnie odfermentowany, a próbka jego przeznaczona do wyosobnienia dekstryn, pobrana tuż przed odpędem, wskazywała odfermentowanie pozorne znacznie ponad 2° Bllga. Bliższa analiza tego zacieru wykazała: odfermentowanie rzeczywiste 5,8 Bllga, 1,4% maltozy, 1,6% dekstryn.

Celem wydzielenia dekstryn w tym stanie przeróbki jeszcze nieodfermentowanych, zagęszczano zacier pod zmniejszonem ciśnieniem (15 *m/m Hg.*) i w możliwie niskiej temperaturze do $^1/_5$ pierwotnej objętości, poczem wytrącano dekstryny 95% alkoholem, wlewając każdorazowo zagęszczony zacier do 15-to krotnej ilości alkoholu 95%. Otrzymany produkt rozpuszczano we wrzącej wodzie, odsączano od zawiesin i po zagęszczeniu klarownego roztworu wytrącano powtórnie alkoholem 95%, a osad wysuszano w eksikatorze próżniowym nad kwasem siarkowym. Otrzymana dekstryna w ilości 103 *gr* z 6 litrów zacieru przedstawiała się jako żółtawy proszek łatwo rozpuszczalny we wodzie. Nie zawierała ons substancyj azotowych, co stwierdził ujemny wynik próby Lassaigne'a. Skład i własności tej dekstryny podaje tablica II. Dalsze kilkakrotnie powtarzane rozpuszczanie i wytrącanie alkoholem nie zmieniało ani tej dekstryny, ani skręcalności optycznej, ani też siły redukcyjnej wyrażonej w % maltozy.

Dekstrynę tę poddano frakcjonowanemu wytrącaniu alkoholem.

Przed właściwem frakcjonowaniem przeprowadzono w myśl ustnej porady ś. p. prof. Syniewskiego frakcjonowanie próbne w celu przekonania się, w jakich koncentracjach alkoholu wytrącają się maksymalne ilości frakcyj wchodzących w skład surowej dekstryny. Próby te wykazały, że największe ilości frakcyj wytrącają się w koncentracjach 57, 73 i 85% obj. alkoholu.

Opierając się na tem doświadczeniu, rozfrakcjonowano większą ilość dekstryn, biorąc pod uwagę podane koncentracje alkoholu.

Frakcjonowanie przeprowadzono następująco:

Do 100 *cm* roztworu dekstryn zawierającego 9,28% suchej masy dodawano 96%-go alkokolu do koncentracji 57% objętości. Wydzieloną frakcję odsączano po kilkugodzinnem staniu w termostacie wodnym na 25° C i oczyszczano jeszcze przez rozpuszczenie w małej ilości wody i wlanie do 15 krotnej ilości alkoholu 96%-go. Przesącz zagęszczano w próżni i dodawano alkoholu 96%-go do koncentracji 73% objętości. Z otrzymaną frakcją postępowano jak poprzednio. Postępując w ten sam sposób otrzymywano jeszcze frakcję III przy 85% objętości alkoholu. Przesącz po tej frakcji zagęszczano

w próżni, jak zwykle, a następnie wysuszano otrzymany syrop w 100° C w próżni. Po przefrakcjonowaniu w ten sposób 20 *gr* dekstryn otrzymano następujące wydatki:

TABLICA I.

Frakcje	Ilość gramów	% w stosunku do 20 *gr* dekstr. surowej	Sumaryczny % strat przy frakcjonow.	Stosunek % do zacieru
I	7,0	35	—	0,46
II	3,8	19	—	0,25
III	2,8	14	—	0,18
IV	2,7	13,5	—	0.07
Razem	16,3	81,5	18,5	0,96

Powyższe frakcje, jak też surową dekstrynę poddano badaniu na zawartość wody, popiołu, na skręcalność optyczną i na siłę redukcyjną. Skręcalność optyczną oznaczano dla światła sodowego w temperaturze 20° C i w 1% roztworze wodnym. Siłę redukcyjną oznaczano metodą Bertranda i przeliczano na % pozornej maltozy (Rm.).

Dla kontroli poddano jeszcze dekstryny wyczerpującej hydrolizie kwasem solnym, a wynik przeliczono na % glukozy.

Zestawienie tych wyników podaje Tablica II.

TABLICA II.

	% wody	% popiołu	α_D przeliczone na suchą masę	Rm przeliczone na suchą masę	α_D po odliczeniu wody i popiołu	Rm po odliczeniu wody i popiołu	% glukozy po hydrolizie *HCl*	% zawartość dekstryn po odliczeniu wody i popiołu
Dekstryna surowa	8,75	14,20	127,5°	15,25	148,6°	17,77	70,55	82,40
I frakcja	8,73	24,39	106°	9,66	141,5°	12,77	61,81	80,18
II „	8.77	7,69	166,7°	16,41	180,5°	17,77	89,6	96,52
III „	8,81	7,88	157,4°	18,99	170,8°	20,60	87,5	94,52
IV „	7,20	6,40	126,2°	32,2	134,8°	34,4	62'1	64,70

Analiza popiołu surowej dekstryny wykazała:

% SO_3	% P_2O_5	% Cl	% K_2O	% Na_2O
22,12	19,61	1,40	33,60	21,96

Scukrzanie wyciągiem diastatycznym.

Otrzymaną w ten sposób dekstrynę surową i wszystkie jej frakcje poddano działaniu wyciągu djastatycznego. Wyciąg ten otrzymano przez 2-godzinne wytrząsanie preparatu „Diastase abs.“ Mercka wodą destylowaną w stosunku 0,5⁰/₀. Próby scukrzania przeprowadzono w następujący sposób:

1 *gr* dekstryn rozpuszczono w wodzie w kolbce miarowej na 100 *cm*, dodawano 10 *cm* 0,5⁰/₀-go wyciągu diastatycznego i uzupełniano wodą do 100 *cm*. Po przygotowaniu tego roztworu brano próbkę i oznaczano siłę redukcyjną. Następnie wstawiano do termostatu i co pewien czas odbierano próbki dla oznaczania postępu scukrzania. Nadto przeprowadzano próby kontrolne w sposób identyczny, używając zamiast roztworu dekstryn, destylowanej wody.

Jałowość wszystkich próbek w czasie doświadczeń zachowana była przez dodatek toluolu.

Temperatury scukrzania podane w poszczególnych tablicach utrzymywane były w termostacie wodnym z dokładnością ± 0,1 — 0,2° C.

Wyniki oznaczeń zawiera Tablica III i IV.

TABLICA III.

Dekstryna surowa.

Temperatura scukrzana	Rm po 0^h	Rm 24^h	Rm 48^h	Rm 72^h	Rm 96^h	Rm 120^h	% maltozy pozornej w stosunku do ozn. glukozy
25° C	15,25	18,6	19,3	20,9	20,9	20,9	28,59
	Rm po 0^h	Rm 6^h	Rm 12^h	Rm 24^h	Rm 36^h	Rm 48^h	
50° C	15,25	18,0	20,9	22,3	22,3	22,3	30,44

TABLICA IV.

Frakcje I—VI. Temperatura 50° C

Frakcje	Rm po 0^h	Rm 24^h	Rm 48^h	% maltozy pozornej w stosunku do ozn. glukozy
I	9,66	17,5	17,5	27,26
II	16,41	30,1	30,1	32,27
III	18,99	35,1	35,1	38,52
IV	32,2	47,8	47,8	75,27

Rubryki tablic oznaczone „Rm“ wskazują przeliczenie siły redukcyjnej na ⁰/₀ pozornej maltozy w stosunku do suchej masy.

Ostatnia rubryka tablicy III i IV wskazuje, jaki ⁰/₀ pozornej maltozy uzyskano ostatecznie przy scukrzaniu w stosunku do ilości możliwej maltozy wyliczonej z ostatniej rubryki Tablicy II.

Porównawcze próby fermentacyjne.

1. Część jakościowa.

Próby przeprowadzono z dekstryną surową i wszystkiemi frakcjami, używając następujących roztworów:

2% roztwór dekstryn + drożdże winiarskie lub gorzelnicze;

2% roztwór dekstryn + 0,5%-owy wyciąg diastatyczny + drożdże winiarskie lub gorzelnicze.

Badanie przeprowadzano w sposób następujący.

2% roztwór dekstryny wyjałowiano przez 3-krotne ½ godzinne ogrzewanie w łaźni wrzącej w odstępach 24 godzinnych. Jako roztworu diastatycznego użyto 0,5% wyciągu „Djastase abs." Mercka, sporządzonego jak poprzednio. Przy próbach, w których stosowano dodatek wyciągu diastatycznego, używano na 10 cm^3 2%-ego roztworu dekstryn 5 cm^3 0,5% wyciągu.

Na wyjałowione szkiełka przedmiotowe z kolistem wgłębieniem, dawano kroplę roztworu dekstryn i zakażano ją przy pomocy pręcika platynowego, czystą kulturą odpowiednich drożdży. Po przykryciu szkiełkiem przykrywkowem i odcięciu dostępu powietrza warstwą wazeliny wkładano je do termostatu powietrznego na 25° C.

Prócz tego przeprowadzono kontrolne próby z samym roztworem diastazu i drożdżami.

Po 48 godzinach sprawdzono, w których szkiełkach wydzieliły się banieczki CO_2. Otrzymane wyniki podaje Tablica V, przyczem znak + oznacza wydzielenie się CO_2, znak — brak CO_2.

TABLICA V.

Roztwór	Rasa drożdży	Dekstryna surowa	Frakcje I	II	III	IV
2% roztwór dekstryn	XII	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—
2% roztwór dekstryn	XII	+	—	+	+	+
+ 0,5% wyc. diastat.	3	+	—	+	+	+
Roztwory kontrolne	XII	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—

2. Część ilościowa.

Doświadczenia te przeprowadzono przez pomiar ilości CO_2 wywiązującego się w czasie fermentacji obiema rasami drożdży przez nas używanemi, w naczyńkach Eichhorna opatrzonych podziałką na cm^3, przy użyciu 3 następujących rodzajów roztworów:

a) 2,5% roztwór dekstryn + 0,5% wyciąg diastatyczny (na 10 cm^3 roztworu dekstryn 5 cm^3 tego wyciągu) = Roztwór A.

b) 2,5% roztwór dekstryn + 0,5% wyciąg diastatyczny (stosunek ich jak pod *a)*). Roztwór ten scukrzano w temperaturze 50° C przez 48 godzin, a następnie zabijano diastaz przez ogrzanie do 100° w łaźni wrzącej = Roztwór B.

c) 2,5% roztwór dekstryn = Roztwór C.

Doświadczenia przeprowadzono równocześnie dla każdej fakcji z drożdżami winiarskiemi i gorzelniczemi.

Roztwory i naczyńka przed oznaczeniem dokładnie wyjaławiano, a jako cieczy zamykającej, użyto rtęci. Fermentację przeprowadzano w temperaturze 25° C w termostacie powietrznym.

Wyniki tych badań podają Tablice VI—X.

TABLICA VI.

Dekstryna surowa.

Roztwór użyty do fermentacji	Rasa drożdży	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni										% odfermentowania
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
1) 1 cm^3 Roztworu A	XII	—	—	—	0,7	1,4	2,1	2,4	2,6	2,9	2,9	69,0
	3	—	—	—	0,2	1,1	1,6	1,8	2,1	2,2	2,2	52,4
2) 1 cm^3 Roztworu A	XII	—	—	—	0,7	1,5	2,0	2,5	2,7	2,7	2,7	64,3
	3	—	—	—	0,3	0,9	1,5	1.9	2,1	2,2	2.2	52,4
3) 1 cm^3 Roztworu B	XII	0,2	0,2	0,5	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	14,3
	3	0,3	0,3	0,5	0,6	0,7	0'7	0,7	0,7	0,6	0,7	16,6
4) 1 cm^3 Roztworu C	XII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLICA VII. — Frakcja I.

Roztwór użyty do fermentacji	Rasa drożdży	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni										% odfermentowania
		1	2	4	6	8	10	12	14	16	18	
1) 1 cm^3 Roztworu A	XII	—	—	—	0,4	0,4	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	21,7
	3	—	—	—	0,4	0,7	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	35,0
2) 1 cm^3 Roztworu A	XII	—	—	—	0,7	0,7	1,0	1,0	1.0	1,0	1,0	27,0
	3	—	—	—	0,6	0,9	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	37,8
3) 1 cm^3 Roztworu B	XII	—	—	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	8,1
	3	—	—	0,2	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	8,1
4) 1 cm^3 Roztworu C	XII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLICA VIII. — Frakcja II.

Roztwór użyty do fermentacji	Rasa drożdży	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni											% odfermentowania
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	
1) 1 cm^3 Roztworu A	XII	—	0,6	1,2	1,7	2,5	2,7	2,9	3,2	3,2	3,2	3,2	60,4
	3	—	0,8	2,4	2,5	2,6	2,8	3,0	3,0	3,2	3,2	3,2	60,4
2) 1 cm^3 Roztworu B	XII	0,5	0,5	0,5	0,5	0,6	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	16,0
	3	0,5	0,7	1,0	1,0	1,2	1,4	1,5	1,5	1,8	1,8	1,8	36,0
1) 1 cm^3 Roztworu C	XII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLICA IX. — Frakcja III.

Roztwór użyty do fermentacji	Rasa drożdży	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni											% odfermentowania
		2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	
1) 1 cm^3 Roztworu A	XII	—	0,4	1,1	2,1	2,3	2,6	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	56,0
	3	0,4	1,4	1,9	2,2	2,5	2,6	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	54,0
2) 2 cm^3 Roztworu A	XII	—	0,2	1,2	3,5	4,8	5,5	6,2	6,2	6,2	6,2	6,2	61,2
	3	0,1	0,7	2,0	4,1	5,0	5,5	6,1	6,1	6,1	6,1	6,1	60,1
3) 1 cm^3 Roztworu B	XII	0,6	0,7	0,7	0,8	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	18,6
	3	0,8	0,8	0,9	0,9	1,1	1,1	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	22,4
4) 1 cm^3 Roztworu B	XII	0,5	0 7	0,8	0,9	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	20,5
	3	0,6	0,7	0,9	0,9	1,0	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	22,4
5) 1 cm^3 Roztworu C	XII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

TABLICA X. — Frakcja IV.

Roztwór użyty do fermentacji	Rasa drożdży	Ilość cm^3 CO_2 wydzielonych w ciągu dni											% odfermentowania
		1	2	3	4	5	7	9	11	13	15	17	
1) 1 cm^3 Roztworu A	XII	0,5	1.5	2,2	2,8	3,1	3,7	3,8	3,9	4,0	4,0	4,0	105,2
	3	0,5	1,6	2,4	2,9	3,2	3,7	3,8	3,9	3,9	4,0	4,0	105,2
2) 2 cm^3 Roztworu A	XII	1,1	2,8	4,0	5,0	5,7	6,8	7,4	7,6	7,6	7,7	7,7	101,0
	3	0,8	2,5	3,7	4,7	5,4	6,6	7,0	7,2	7,4	7,4	7,4	97,3
3) 1 cm^3 Roztworu B	XII	1,8	2,8	3,3	3,3	3,3	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	92,1
	3	1,9	3,0	3,1	3,1	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	94,7
4) 2 cm^3 Roztworu B	XII	4,0	5,4	6,1	6,5	6,7	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	89,4
	3	3,8	5,7	6,0	6,6	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	89,4
5) 1 cm^3 Roztworu C	XII	0,8	1,0	1,0	1.0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	26,2
	3	0,6	0,9	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	26,3

Ilość CO_2, zawarta w rubrykach oznaczających dnie, mierzono na podziałce naczyńka w temp. 15° *C*. Dla zorjentowania się w ilości wydzielonego CO_2 w stosunku do użytych dekstryn podano jeszcze w tablicach ostatnią rubrykę. Liczby tam zawarte oznaczają stosunek %-owy wydzielonego istotnie CO_2 do tej jego ilości, której należałoby się spodziewać, gdyby całkowita ilość glukozy (zob. Tabl. II), zawarta w użytej dekstrynie, uległa odfermentawaniu na CO_2.

Ponadto, obok wszystkich prób, których wyniki są podane w tablicach od VI do X, przeprowadziliśmy szereg prób kontrolnych w identycznych warunkach temperatury i t. p., celem przekonania się, czy drożdże nie wydzielają CO_2 z samego wyciągu diastatycznego. Wszystkie te próby jednak wypadły ujemnie.

Z powodu braku odpowiedniej aparatury nie mogliśmy prowadzić doświadczeń z uwzględnieniem stężeń jonów *H*. Stężenia te wahały się w naszych roztworach nieustalanych regulatorami od $p_H = 6{,}5 - 7{,}4$ (elektr.). Zależność kwestyj przez nas tu badanych od p_H będzie uwzględniona w dalszej analogicznej pracy jednego z nas.

Omówienie wyników.

Jak widać z części doświadczalnej, ziemniaczany zacier gorzelniczy — odfermentowany drożdżami winiarskiemi do 2° Bllga pozornej, a 5,8° Bllga rzeczywistej suchej substancji, a więc w sposób technicznie zupełnie niezadawalający — zawierał 1,6% dekstryn, pośrednio przez inwersję oznaczonych.

Przez opisane powyżej wytrącanie alkoholem, zdołaliśmy dekstryny te wyosobnić z wydatkiem 75,7% i dojść w ten sposób do mieszaniny dającej się, jak widać z dalszego toku badań, rozfrakcjonować na dalsze jeszcze różniące się od siebie cząści. Dla uzyskania frakcyj, któreby nie różniły się od siebie przypadkowo — zależnie od dowolnie obranego stężenia alkoholu, użytego do strącania — zastosowaliśmy za ustną poradą śp. prof. Syniewskiego takie stężenia alkoholu, które przy próbnem frakcjonowaniu wytrącały w danej okolicy stężeń maksymalne ilości frakcji. W ten sposób bowiem postępując, mieliśmy niejakie zapewnienie maksymalnych różnic pomiędzy poszczególnemi frakcjami. Takie frakcjonowanie powoduje rozumie się poważne straty suchej substancji, które sumarycznie przedstawiają 18,5% (zob. Tab. I.) frakcjonowanej mieszaniny, a 0,64% zacieru.

Dla zbadania stosunku dekstryn przez nas wyosobnionych do amylazy i dwu ras drożdży rzeczą nieodzowną było bliższe poznanie składu tak surowej ich mieszaniny, jak niemniej i tych mieszanin, które badaliśmy pod nazwą frakcji I do IV. Rzecz prosta, że tak wyosobnione mieszaniny, są silnie zanieczyszczone i nie są nawet czystemi węglowodanami. Nie zawierają one wprawdzie ciał azotowych, jak wskazuje ujemny wynik próby Lassaigne'a — i to już jest dość pomyślnym rezultatem, jeśli zważy się, jak zawiłą miesza-

ninę stanowi wyjściowy zacier. Niemniej jednak liczby Tabl. II. dowodzą obecności poważnego % zanieczyszczeń postronnych. Z natury rzeczy wynika, że najbardziej będą zanieczyszczone frakcje pierwsza i ostatnia; szczegół ten stwierdza Tabl. II, a mianowicie w rubryce, oznaczającej % glukozy po inwersji, jakoteż w rubryce, w której z oznaczenia glukozy, popiołu i wody obliczony jest % dekstryn. Zanieczyszczenia frakcji I. składają się, jak widać, przedewszystkiem z popiołu, we frakcji IV. zaś przeważają niezbadane przez nas bliżej organiczne, bezazotowe ciała.

Wychodząc z założenia, że dekstryny strącają się tem łatwiej alkoholem, im stanowią wyższe produkty odbudowy, trzebaby spodziewać się, że skręcalność optyczna poszczególnych frakcyj powinna maleć ze wzrostem stężenia alkoholu do ich strącenia użytego, a równocześnie powinna wzrastać ich siła redukcyjna. Twierdzenie to w zasadzie znajduje swój dowód w liczbach tablicy II. Wyjątek stanowi skręcalność optyczna frakcji I, która jest mimo wszystko mniejsza od skręcalności frakcji następnej. Szczegół ten jednak mało jest ważny dla dalszego toku naszych rozważań.

W tem miejscu uważamy za stosowne podkreślić, że wprawdzie jak wyżej zaznaczono, poszczególne frakcje, otrzymywano w ten sposób, aby wykazywały jak największe pomiędzy sobą różnice, niemniej jednak nie uważaliśmy ich bynajmniej za indywidua chemiczne, nawet abstrahując od zawartości wody, popiołu i innych nie węglowodanowych zanieczyszczeń. Zresztą kwestja samej tej „indywidualności“ dla naszego kierunku pracy interesu nie przedstawia i nie ma nań żadnego wpływu. Zaś co do zanieczyszczeń, to staraliśmy się, jak wynika z części doświadczalnej i dalszych rozważań, abstrahować od nich przez przeliczanie wyników na oznaczoną w poszczególnych frakcjach zawartość dekstryn.

Pierwszą grupą badań, jakim poddaliśmy wyosobnione dekstryny, były próby nad wyczerpującem, o ile możności, scukrzeniem pod wpływem amylazy, preparatu Mercka. Jak wynika z tablic III i IV, nie udało się nam żadnej z tych dekstryn scukrzyć do końca. I tak w przypadku dekstryny surowej, niefrakcjonowanej, reakcja scukrzania zatrzymuje się już po upływie 72^h w temperaturze 25^0 *C*, zaś po 24^h w temperaturze 50^0 *C*. Temperatura 50^0 *C* powoduje wprawdzie nieco dalej idącą hydrolizę, jednakże nawet i w tej temperaturze nie udało się nam w naszych warunkach posunąć tego rozkładu poza 30,4% w stosunku do tej ilości maltozy, jakiej należałoby się spodziewać z dekstryny istotnie w preparatach zawartej.

Podobnie przedstawia się sprawa przy scukrzaniu poszczególnych frakcyj, jak wskazuje tablica IV, będąca dalszym wyciągiem protokołu pracy. Natomiast poszczególne frakcje wykazują zasadnicze pomiędzy sobą różnice. Z liczb przez nas przytoczonych, daje się widzieć pewien kierunek tej sprawy; wynika z nich mianowicie, że granica scukrzenia jest tem dalej posunięta w kierunku maltozy, im wyższe jest stężenie alkoholu do strącenia danej

frakcji użytego, im dalszym zatem produktem odbudowy skrobji jest dana dekstryna. W przypadku najmniej odbudowanej frakcji, t. j. frakcji I. dochodzi to scukrzenie do 27,26% pozornej maltozy, a w najlepszym przypadku frakcji IV. do 75,27%. W końcu z badań scukrzenia dekstryn, podobnie jak i z charakterystycznych dla nich liczb skręcalności optycznej i siły redukcyjnej widać. że frakcja II i III są do siebie zbliżone, a odbiegają dosyć znacznie od frakcji I i IV.

Odnośnie zatem do naszego naczelnego zagadnienia stwierdzić należy, że dekstryny nasze, które w zacierach ziemniaczanych zachowywały się odpornie, wobec drożdży winiarskich stawiają również silny opór hydrolitycznemu działaniu amylazy. Wobec tego wnioskowaliśmy już z tych doświadczeń, że nietylko użycie drożdży winiarskich było powodem, dla którego nie można było uzyskać normalnego odfermentowania, ale że w grę wchodzi również i działanie amylazy — słabsze wobec pozostawionych w zacierze dekstryn

Ponieważ jednak dofermentowywanie zacierów odbywa się przy wspólnem działaniu i amylazy i drożdży, przeto podjęliśmy także i te badania celem rozwiązania naszego głównego zagadnienia. Przedewszystkiem należało się przekonać, czy drożdże gorzelnicze i winiarskie działają wogóle na nasze dekstryny, bądź to w obecności, bądź też w nieobecności amylazy. Przeprowadzone metodą Lindnera próby jakościowe (zob. Tabl. V) wykazały przedewszystkiem, że ani rasa XII drożdży gorzelniczych, ani rasa Nr. 3 drożdży winiarskich nie wytwarzają CO_2 z roztworów żadnej z naszych dekstryn. Natomiast w obecności amylazy, wywiązują obie rasy CO_2 z roztworów wszystkich dekstryn, za wyjątkiem frakcji I. Równocześnie próba kontrolna wykazała, że z samego wyciągu diastatycznego drożdże obu ras CO_2 nie wydzielają, że zatem wydzielanie CO_2 w poprzednim przypadku odnieść należy wyłącznie tylko do obecności dekstryny.

Ostatnia serja doświadczeń naszych przedstawiona liczbami tablic VI—X, zawiera ilościowe oznaczenia CO_2 w przypadkach takich samych, jak w powyżej opisanych doświadczeniach jakościowych.

W odniesieniu do wszystkich dekstryn, za wyjątkiem frakcji IV, stwierdzają nasze wyniki, że obie rasy drożdży nie posiadały możności wywiązywania CO_2. Wyjątek stanowi tu jedynie frakcja IV, która, jak wskazuje tablica X, ulegała odfermentowaniu w pewnym stopniu, mianowicie do 26,3%, oznaczonej zawartości glukozy. Wynik ten był identyczny dla obu ras użytych drożdży. Wyjątek. jaki stanowi pod tym względem frakcja IV, można tłumaczyć, bądź to pewną zawartością maltozy w owej frakcji, bądź też trudniejszem już przypuszczeniem, że zupełnie niskie dekstryny, jakie w tej frakcji niewątpliwie są zawarte, jednak fermentacyjnemu działaniu drożdży w części, lub w całości ulegają.

Frakcja IV, stanowi również wyjątek i w tem, że odfermentowanie jej dobiega w niektórych przypadkach do końca, w innych zaś prawie do końca,

co bynajmniej niema miejsca u innych opracowywanych przez nas dekstryn. Mianowicie wypadki kompletnego odfermentowania mają miejsce u frakcji IV tam, gdzie obok ustawicznego działania drożdży zachowane jest do samego końca działanie amylazy (Tabl. X. dośw. 1—2). Natomiast w tych doświadczeniach (Tabl. X. dośw. 3—4), gdzie enzym diastatyczny po 48^h swego działania sostał zabity, odfermentowanie do końca nie dobiega.

Frakcje I—III dają się odfermentowywać tylko znacznie słabiej; obserwujemy tu w każdym razie jednak zjawisko podobne, jak w doświadczeniach nad scukrzaniem tych samych frakcyj. Najniższe odfermentowania (maximum 37,8, minimum 21,7 wzgl. 8,1) daje frakcja I, t. j. ta, która dawała również najniższe wyniki przy scukrzaniu. Frakcja II i III dają odfermentowania wyższe (maximum 61,2, minimum 16 wzgl. 18,6) podobnie, jak dawały one lepsze scukrzenie. W każdym razie obie te frakcje dają odfermentowania dosyć do siebie nawzajem zbliżone. Podobnie jak u frakcji IV, widzimy u frakcji I—III daleko znaczniejsze odfermentowanie w obecności czynnej amylazy.

Co do wyjściowej dekstryny, to wyniki jej odfermentowania są mniej więcej wypadkową liczb oznaczonych dla składających ją frakcyj. W każdym razie należy zaznaczyć, że nie obserwowaliśmy tu wcale wywiązywania się CO_2 w nieobecności enzymu diastatycznego, mimo że w skład wchodziła również frakcja IV., wywiązująca jednak małe ilości CO_2 w tych samych warunkach.

Powyżej opisane zjawiska obserwowane przez nas w doświadczeniach laboratoryjnych, są identyczne z tem, co obserwowaliśmy w procesie technicznym. I tu i tam nie wystarcza obecność czynnych drożdży i czynnej amylazy do odfermentowania dekstryn. Wprawdzie dekstryny, wyosobnione z nieodfermentowanego zacieru, zdolne są jeszcze, jak widzimy, ulegać w pewnym stopniu fermentacji, jednakże sprawa ta odbywa się już tak bardzo powoli, że przestaje mieć dla techniki znaczenie. Przyspieszenie reakcji tej jest jednak możliwe, jak to w przerobie technicznym obserwowaliśmy, uczyniliśmy też zjawisko to podstawą dalszych naszych badań laboratoryjnych.

Przechodzimy teraz do naszego najważniejszego zagadnienia. Na podstawie wyników zawartych w tablicach VI—X nie możemy stwierdzić różnicy w odfermentowaniu naszych dekstryn przez drożdże gorzelnicze z jednej, a winiarskie z drugiej strony. Wyniki nasze bowiem wahają się tu bardzo znacznie, jak widać choćby z następującego zestawienia:

Jeśli zwrócimy przedewszystkiem uwagę na odfermentowanie w obecności czynnej amylazy, to wyniki przedstawiają się, jak następuje: Dekstrynę surową odfermentowują drożdże winiarskie słabiej niż gorzelnicze, na frakcję I. działają drożdże winiarskie silniej, niż gorzelnicze, dla frakcji II, III, IV. uzyskujemy w obu wypadkach w przybliżeniu identyczne wyniki.

Gdy zaś przypatrzymy się odfermentowaniu, uzyskanemu w obecności zabitej amylazy, to dekstrynę surową odfermentowują drożdże gorzelnicze

i winiarskie prawie identycznie, frakcję I, zupełnie identycznie, frakcję II, winiarskie znacznie silniej od gorzelniczych, frakcję III, drożdże winiarskie nieco silniej niż gorzelnicze, frakcję IV, w przybliżeniu identycznie.

Wyniki tablic VI—X przeliczyliśmy nadto w ten sposób, że uzyskaliśmy % dekstryn w wyjściowym zacierze, nieodfermentowanych w obecności czynnej amylazy i czynnych drożdży. W ten sposób otrzymaliśmy następujące dane:

Ilość nieodfermentowanych dekstryn w zacierze.

	Rasa XII.	Rasa Nr. 3.
Dekstryna surowa	0,52%	0,76%
Frakcja I.	0,48%	0,40%
„ II.	0,15%	0,15%
„ III.	0,12%	0,13%
	0,75%	0,68%

To przeliczenie wskazuje nam również na brak różnicy w tej sprawie pomiędzy obu rasami drożdży.

W końcu wobec tego, że błąd doświadczalny tego rodzaju pomiarów jest dosyć wysoki (zob. Tabl. X. dośw. 3—4), nie możemy na podstawie naszych wyników stwierdzić, jakoby istniała różnica w odfermentowaniu tego rodzaju dekstryn pomiędzy użytemi rasami typowych drożdży gorzelniczych i winiarskich. W przerobie technicznym różnicę tę zaobserwowaliśmy wprawdzie, ale tylko w pierwszych dniach ruchu; w następnych zaś udało się nam różnicę tę zapomocą bardzo prostych zabiegów technicznych zupełnie zniwelować.

Zestawienie.

1) Wydzielono z ziemniaczanego zacieru gorzelniczego, odfermentowanego drożdżami winiarskiemi, mieszaninę różnych dekstryn, rozdzieloną następnie na 4 frakcje przez wytrącanie alkoholem.

2) Frankcje, wydzielone z powyższej mieszaniny, różnią się od siebie bardzo znacznie w sile redukcyjnej i optycznej skręcalności, jakoteż w zdolności do rozkładu diastatycznego.

3) Żadna z 4 wydzielonych frakcyj, ani też sama dekstryna surowa nie da się wyciągiem diastatycznym scukrzyć bez reszty. W najlepszym wypadku niescukrzająca się reszta wynosi około 25% użytej frakcji (IV).

4) Równoczesne działanie diastazu i drożdży powoduje daleko idący rozkład i odfermentowanie, przyczem odfermentowanie ostatniej frakcji dochodzi do końca. Jednakże tak drożdże rasy gorzelniczej, jak i winiarskiej nie odfermentowują bez reszty, ani z dodatkiem amylazy, ani tembardziej bez niej. Wyjątek stanowi frakcja IV.

5) Odporność na działanie diastazu, jak też diastasu i drożdży, maleje ze wzrostem rozpuszczalności dekstryn w alkoholu.

6) Nie można z całą dokładnością stwierdzić różnicy w działaniu obu użytych ras drożdży (gorzelniczych i winiarskich) na wyosobnione frakcje dekstryn.

Zusammenfassung.

1) Aus einer mit Weinhefe vergorenen Brennereikartoffelmaische wurde ein Gemisch von Dextrinen erhalten, das nachher in 4 Fraktionen mittels Alkoholfällung geteilt wurde.

2) Diese Fraktionen zeigen untereinander sehr grosse Unterscheide inbetreff ihres Reduktionsvermögens, der optischen Drehung, sowie ihrer Fähigkeit zum diastatischen Abbau.

3) Der diastatischen Auszug verzuckert weder die Teilfraktionen, noch das Rohdextrin ohne Rest. Bestenfalls beträgt obiger Rest ca 25% der angewandten Fraktion (IV).

4) Gleichzeitige Einwirkung von Diastase und Hefe bewirkt weitgehenden hydrolytischen Zerfall und Gärung, wobei die Fraktion IV. gänzlich vergoren wird. Bei der Vergärung anderer Fraktionen mit Brennereihefe oder mit Weinhefe bleibt jedoch, sowohl ohne Zusatz von Amylase, wie auch bei ihrer Anwesenheit ein unvergorener Rest übrig

5) Der Widerstand gegen die diastatische Einwirkung für sich, sowie unter gleichzeitiger Vergärung sinkt mit wachsender Alkohollöslichkeit unserer Dextrine.

6) Wir fanden keinen Unterschied beim Einwirken von Brennerei — oder Weinhefe auf unsere Teildextrine.

Pracownia Instytutu Technologji Rolniczej Politechniki Lwowskiej w Dublanach.

MARJA SĄGAJŁŁO.

METODA CHEMICZNEJ ANALIZY GUMY.

Ogromny wzrost zastosowania wyrobów gumowych w wielu dziedzinach techniki i życia codziennego wymaga dokładnych metod badania tych wyrobów. Badania te muszą być prowadzone w 3-ch kierunkach: 1) badania własności mechanicznych gumy, 2) badania składu chemicznego, 3) badania odporności gumy na starzenie się. Chociaż własności mechaniczne i odporność na starzenie się nie całkowicie zależą od składu chemicznego gumy, jednak ten ostatni ma na nie duży wpływ. Analiza chemiczna wyrobów gumowych nie należy do rzeczy łatwych i prostych, to też zagranicą bardzo wielu chemików pracowało i pracuje nad tem zagadnieniem. W literaturze polskiej spotkałam dotychczas zaledwie kilka artykułów w tej kwestji [1]). To też kiedy w roku 1925 wypadło mi wykonać pierwsze analizy chemiczne gumy, musiałam zwrócić się do literatury obcej, przeważnie amerykańskiej. Przy sekcji chemji kauczuku Amerykańskiego Tow. Chem. istnieje specjalny komitet dla opracowania metod analitycznych: „The committee of Methods of Analysis of the Division of Rubber Chemistry of the American Chemical Society". Komitet w ciągu kilku lat drukował w Ind. and Eng. Chem. swoje

[1]) Chemik Polski, rok 1903 str. 1098. Krótki referat o określaniu kauczuku jako nitrozopochodnej na podstawie prac C. Webera w Ber. **35**, 1947 (1902) i Ber. **36**, 3103—3108 (1903). — Ibid. rok 1905, str. 649. Takiż referat o otrzymywaniu bromo-pochodnych kauczuku na podstawie pracy Th. Budde z Pharm. Zeit. **50**. 432. — Dr. Becker H. Przyczynek do analizy chemicznej przedmiotów kauczukowych. Lekarz Wojskowy **7**, 460 (1926).

prace przygotowawcze z dziedziny analizy chemicznej gumy, a w r. 1924 ogłosił „normalną metodę analizy wyrobów gumowych“, „Standart Methods of the Analysis of Rubber Goods“. Metoda ta została prawie całkowicie przyjęta przez niemców, chociaż się oni na amerykańską literaturę nie powołują. Podana niżej metoda analizy chemicznej gumy opracowana została na podstawie źródeł i amerykańskich i niemieckich w pewnych zaś szczegółach uzupełniona na podstawie własnego doświadczenia. Nie jest ona jeszcze kompletną, gdyż zawiera tylko te oznaczenia, które zostały przezemnie wielokrotnie w laboratorjum Wojskowego Instytutu Gazowego wykonane i sprawdzone.

Przebieg analizy.

Celem analizy chemicznej gumy jest oznaczenie ilości i jakości użytego surowego kauczuku, ilości związanej z kauczukiem siarki i dodanych do kauczuku domieszek. Niestety, dokładnej metody bezpośredniego oznaczenia węglowodoru kauczuku $(C_5H_8)_n$ nie posiadamy. Niejednokrotnie usiłowano oznaczać go jako bromo i nitrozopochodne. Reakcje te jednak nie są ilościowe. Obecnie analiza chemiczna gumy polega na kolejnem wydzielaniu z niej substancyj niekauczukowych, naturalnych lub specjalnie dodanych; pozostałość uważa się za węglowodór kauczuku. Kolejno oznaczamy:

1. Wilgoć.
2. Ilość substancyj rozpuszczalnych w acetonie.
3. „ „ „ w chloroformie.
4. Ilość substancyj org. zmydlających się ługiem alkoholowym.
5. Tak zw. napełniacze, t. j. ciała stałe, nieorganiczne lub organiczne, które nie reagują z powyższemi odczynnikami.
6. Siarkę związaną z kauczukiem.
7. Chlor. (W wyrobach wulkanizowanych na zimno).

Sumę ilości wszystkich poszczególnych składników odejmujemy od ogólnej wagi badanej próbki i otrzymujemy wagę węglowodoru kauczuku. Ażeby otrzymać w przybliżeniu ilość użytego surowego kauczuku, trzeba do wagi chem. czystego węglowodoru dodać wagę tych składników, które kauczuk surowy normalnie zawiera, mianowicie żywice kauczukowe, około 1% wilgoci i 1—1,5% popiołu.

I. Wzięcie próby.

Ponieważ wyroby gumowe są mieszaninami, pomimo najdokładniejszego przygotowania, zawsze niejednostajnemi, wzięcie przeciętnej próby ma bardzo ważne znaczenie dla dokładności analizy chemicznej. Przedewszystkiem badane przedmioty muszą być dokładnie oczyszczone zarówno od zanieczyszczeń przypadkowych, jak i z domieszek, nie wchodzących w skład mieszaniny gumowej, np. lakier, tkaniny, talk należy usunąć mechanicznie mo-

żliwie dokładnie [1]). Następnie z różnych miejsc badanego przedmiotu, o ile ten jest duży, lub z wielu przedmiotów niewielkich, wycina się kawałki ogólnej wagi minimum 25 *g*. Pobraną próbę kraje się, w braku odpowiedniego młynka, nożyczkami na kawałeczki wielkości około 1 mm^3, dokładnie miesza i z tego dopiero bierze się przeciętne próbki do analizy. Jeżeli chodzi o specjalną dokładność, to trzeba pokrajać nie 25 *g*, a znacznie więcej. O ile posiadamy młynek, to guma kraje się na takie kawałeczki, ażeby wszystko przeszło przez sito o 40 oczkach na 1 cm^2.

Jeżeli analizuje się kleje lub kity gumowe, to próbkę należy początkowo odparować do suchości i postępować jak powyżej. Po zmieleniu przechowywać cienkiemi warstwami pomiędzy bibułą, aby uniknąć sklejania się. Jeżeli niema młynka, to próbkę kraje się nożyczkami. Z innej próbki odpędza się rozpuszczalnik i oznacza się go jakościowo. Przy analizie ebonitu należy zetrzeć go ostrym pilnikiem i oczyścić z opiłek żelaznych zapomocą magnesu.

II. Oznaczenie wilgoci.

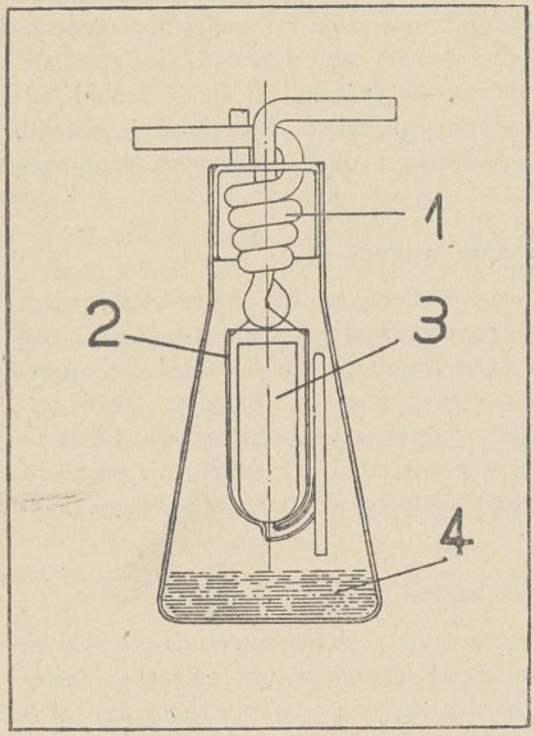
Najlepiej suszyć gumę do 70° w atmosferze azotu aż do stałej wagi. O ile w pracowni niema odpowiedniego urządzenia, to należy badaną gumę postawić na 10—14 dni do eksykatora próżnionego nad kwasem siarkowym. Czas ten został uznany jako minimum, gdyż początkowo guma łatwo wydziela wodę, lecz usunąć z niej resztki wilgoci jest bardzo trudno. Suszenie gumy w zwykłej suszarce w atmosferze powietrznej przeważnie nie prowadzi do celu, gdyż dzięki utlenianiu się guma nietylko nie traci, ale zaczyna przybierać na wadze.

III. Ekstrakt acetonowy.

Drobno pokrajaną gumę poddaje się ekstrakcji acetonem nie w zwykłym aparacie Soxhlet'a, a w specjalnym aparacie ekstrakcyjnym, osiągając następujące plusy: 1) ekstrakcja idzie w bardzo szybkiem tempie (naczyńko ekstrakc. opróżnia się co 2—3 minut), 2) ekstrakcja odbywa się w temperaturze pary rozpuszczalnika, 3) dalsza praca z ekstraktem w erlenmeyerce z gardłem szerokiem jest bez porównania dogodniejsza, niż w zwykłych kolbach lub erlenmeyerkach. Z mieszanin gumowych niezłożonych aceton wymywa tylko żywice gumowe i wolną siarkę. Jeżeli się ma do czynienia z mieszaninami złożonemi, to ekstrakt acetonowy może zawierać, oprócz żywic z gumy, inne substancje żywicowe i woski obok olei tłustych, parafin ciekłych i stałych, części substancyj bitumicznych, przyspieszaczy organicznych i t. p. związków. Z tego względu ekstrakt acetonowy jest bardzo ważny i chociaż oddzielenie i określenie poszczególnych jego części składowych jest nieraz bardzo trudne,

[1]) Najlepiej myć gumę wodą z mydłem, roztworem sody, lub rozcieńczonym ługiem.

to daje jednak dość dokładne pojęcie o badanej gumie. Kolor ekstraktu acetonowego (60 cm^3 acetonu na 2 *g* gumy) powinien być jasno żółty i nie skręcać płaszczyzny polaryzacji światła, o ile użyty kauczuk był z drzew gat. Hevea, a więc albo kauczuk Para lub też kauczuk z plantacyj. We wszystkich innych gatunkach naturalnego kauczuku, które są uznane za mniej cenne i trwałe od gatunków z Hevea, ekstrakt acetonowy skręca płaszczyznę polaryzacji. Jeżeli chodzi o kauczuk syntetyczny, to jego ekstrakt acetonowy będzie, oczywiście, optycznie nieczynny. Ale skład jego będzie zasadniczo się różnił od ekstraktu z naturalnego kauczuku. W chwili obecnej naturalny kauczuk jest zbyt tani, aby mogła być mowa o używaniu kauczuku syntetycznego, z chwilą jednak, gdyby powstało przypuszczenie o obecności takiego kauczuku w badanej gumie, to dokładna analiza tej części ekstraktu acetonowego, która zawiera żywice, da odpowiedź na to pytanie. Ilość żywic w ekstr. acetonowym z kauczuku Hevea nie powinna przekraczać 5% w stosunku do czystej gumy, gdyż wymieniony wyżej kauczuk zawiera przeciętnie 2,0 — 3,5% żywic i tylko odparowany Latex z plantacyj zawiera ich około 5%. O ile kolor ekstraktu jest ciemny lub z widoczną fluorescencją, to znaczy, że są obecne domieszki substancyj bitumicznych, olejów mineralnych i żywicowych.



Rys. 1.

Wykonanie ekstrakcji. Około 2 *g* drobno pokrajanej gumy umieszcza się w gilzie ekstrakcyjnej w specjalnym aparacie i ekstrahuje się w ciągu conajmniej 8 godz. bez przerwy wrzącym acetonem (60 cm^3). Im bardziej guma jest wulkanizowana, tem dłużej musi trwać ekstrakcja, dla twardej gumy około 48 godzin. Przed wykonaniem oznaczenia kolba ekstrakcyjna suszy się i waży wraz z kawałeczkiem tłuczonego talerza lub też szklanemi kapilarkami. Wrazie zaniedbania tych środków ostrożności, aceton bardzo łatwo się przegrzewa i słabo wre. Po skończonej ekstrakcji wyjmuje się gilzę wraz z gumą, z kolby ekstrakcyjnej oddestylo-

wuje się aceton, a kolbę suszy się w t^0 około 60—70° do stałej wagi. Różnica na wadze in plus = wolna siarka + żywice.

Gumę nie susząc z acetonu ekstrahuje się dalej chloroformem. W suchym ekstrakcie acetonowym oznaczamy 1) wolną siarkę, 2) żywice zmydlające się i 3) żywice niezmydlające się.

III b. Oznaczenie wolnej siarki.

Pozostałość w kolbie po odparowaniu acetonu zalewa się taką ilością wody bromowej, ażeby pokryć cały suchy osad, osiadły na ściankach kolby. Następnie kolbę ostrożnie ogrzewa się, najlepiej na łaźni wodnej, dopóki płyn nie stanie się bezbarwny. Wtedy go się sączy dodając 2—3 kropel HCl i określa H_2SO_4 zapomocą $BaCl_2$ zwykłym sposobem. Koniecznie należy suchy wyciąg utleniać w tem samem naczyniu, w którem odbywała się ekstrakcja, gdyż żywice z wolną siarką tak przylegają do ścian kolby, że przy przelewaniu do innego naczynia zawsze część ich może pozostać w kolbie i oznaczenie H_2SO_4 będzie niedokładne. Kwas siarkowy najlepiej oznaczać w ten sposób [1]: Nad zlewką, w której ma się strącać $BaSO_4$, umieszcza się rodzaj tryskawki z długą kapilarą, zaopatrzoną w zacisk śrubowy. W tryskawce znajduje się roztwór $BaCl_2$. Roztwór w zlewce i w tryskawce ogrzewa się do wrzenia. Gdy obydwa roztwory zaczną wrzeć, rozluźnia się nieco ściskacz śrubowy, aby roztwór $BaCl_2$ mógł spływać bardzo cienkim strumieniem do zlewki z H_2SO_4. Otrzymuje się tym sposobem osad $BaSO_4$ tak grubo krystaliczny, że w $^1/_2$ godz. po strąceniu daje się sączyć, nie przechodząc przez sączek. Najlepiej używać sączków marki Schleicher i Schüll Nr. 597.

III c. Oznaczenie substancyj zmydlających się i niezmydlających się.

Muszą być one oznaczone z innej próbki, niż z tej, w której oznacza się wolną siarkę. Suchy ekstrakt acetonowy w kolbie, w której go otrzymano zadaje się $^1/_2$ lub 1 N roztworem ługu alkoholowego i gotuje 2 godziny z chłodnicą zwrotną. Po dwóch godzinach alkohol odpędza się na łaźni wodnej możliwie do suchości. Do kolby dodaje się mieszaninę 10 cm^3 wody i 20 eteru. Ogrzewa się ostrożnie, dopóki osad się nie rozpuści. Zawartość kolby przenosi się ilościowo do lejka rozdzielczego i kilkakrotnie wykłóca się z eterem; eteru bierze się na jeden raz około 20 cm^3. Operację uważa się za skończoną, jeżeli kilka cm^3 eteru nie zostawi osadu po odparowaniu na szkiełku. Zebrane porcje roztworów eterowych przemywa się następnie wodą aż do zniknięcia reakcji alkalicznej, zlewa do zważonej kolbki, zaopatrzonej w kawałeczek porcelany; eter odpędza się na łaźni wodnej i suszy się kolbkę w suszarce do stałej wagi w 100° C. Otrzymujemy ilość substancyj niezmydlających się. Kauczuk z Hevea posiada mniej niż

[1]) Jeżeli mnie pamięć nie myli, sposób ten zastosował pierwszy prof. N. Tananajew.

1% żywic niezmydlających się. Jeżeli otrzymamy większą ilość substancyj niezmydlających się, to wskaże to na obecność parafin lub wosków, dodawanych zwykle do regeneratu. Możliwa jest, w razie potrzeby, dalsza analiza ciał niezmydlających się, celem oddzielenia parafin stałych od parafin ciekłych i wosków. Ponieważ rozdzielenie to wymaga bardzo dużo czasu, stosuje się je tylko w wyjątkowych wypadkach.

Jeżeli podejrzewamy, że badana guma zawiera celulozę lub jej pochodne, to roztwór substancyj zmydlających się (roztwór alkaliczny, pozostały po wykłóceniu z eterem) odparowywa się do niewielkiej objętości, zakwasza *HCl* i znów wykłóca się z eterem, aż próba na szkiełku nie daje żadnych śladów. Jeżeli pozostały roztwór wodny jest bardzo mętny, służy to jako wskazówka obecności pochodnych celulozy. Można je wydzielić po zobojętnieniu roztworu amoniakiem, odparowaniu do suchości i rozpuszczeniu w amonjakalnym roztworze wodorotlenku miedzi.

IV. Oznaczenie bitumin.

Gumę po wyciągu acetonowym ekstrahuje się w ciągu 4 godz. 60 cm^3 chloroformu. Jeżeli kolor jest ciemny lub fluoryzuje, to bituminy są obecne. W takim razie pozostałość w kolbie ekstrakcyjnej, odparowaną do suchości, zagotowuje się z normalną benzyną i po 12-godzinnem staniu roztwór się sączy, zmywając kolbę i sączek normalną benzyną. Następnie osad na sączku rozpuszcza się w gorącym benzolu do zważonej kolbki, suszy przy 100° i waży. Osad w kolbce będzie się składał z użytych bitumin i asfaltów. Ilościowo to oznaczenie nie jest dokładne, gdyż część tych substancyj mogła rozpuścić się w acetonie. Jeżeli kolor ekstraktu chloroformowego wskazuje na nieobecność bitumin, to trzeba jednak określić ilość gumy, która rozpuściła się przy ekstrakcji, a to albo przez zważenie gumy wysuszonej w 50—60°, lub też przez zważenie odparowanego i wysuszonego osadu w kolbie. Różnica wagi przed i po doświadczeniu wskaże ile gumy rozpuściło się w chloroformie. Ponieważ jednak każda guma wulkanizowana rozpuszcza się w chloroformie w ilości od 1—4% swojej wagi, to taka ilość musi być uważana za normalną. Jeżeli otrzymuje się wyniki większe, to jest to wskazówką, że są obecne regeneraty lub też, że kauczuk jest niedostatecznie zwulkanizowany, albo uległ depolimeryzacji przy zbyt silnej obróbce mechanicznej.

V a. Oznaczenie faktys.

Gumę po ekstrakcji acetonem i chloroformem po wysuszeniu w t^0 50—60° umieszcza się w 150—200 cm^3 erlenmeyerce i w ciągu 4-ch godzin gotuje z odwrotną chłodnicą z normalnym lub $^1/_2$ N roztworem alkoholowym ługu sodowego lub potasowego. Jeżeli podejrzewa się obecność znacznych ilości faktysy, to w celu ułatwienia zmydlania należy gumę przed gotowaniem

zalać na 12 godzin 50 cm^3 benzolu i gotować z ługiem w obecności tegoż benzolu.

Po skończonem zmydlaniu odsącza się gumę na gorąco, przemywając ją kilkakrotnie gorącym alkoholem i następnie gorącą wodą aż do zupełnego zniknięcia reakcji alkalicznej w przesączu. Wtedy gumę przemywa się jeszcze alkoholem i eterem, suszy przy 50—60° i waży. Ponieważ alkoholowy ług zmydla zawsze część kauczuku (ciała białkowe), to jeżeli strata na wadze nie przekracza 2%, należy uważać, że faktys niema. Jeżeli zaś guma straciła na wadze więcej, przesącz wraz z cieczą od przemywania odparowuje się do niewielkiej objętości, ilościowo zlewa do lejka rozdzielczego objętości około 250 cm^3, zakwasza rozcieńczonym HCl i wykłóca starannie z eterem (eteru bierze się po 25 cm^3 naraz), dopóki warstwa eteru nie stanie się zupełnie bezbarwna. Zwykle wystarcza na to 3—4 porcyj eteru. Zbiera się je do drugiego lejka rozdzielczego, przemywa wodą do zniknięcia kwaśnej reakcji, zlewa do zważonej kolbki, odparowuje do suchości, suszy w 95—100° do stałej wagi i waży. Ilość osadu odpowiada zawartości faktys. Niektórzy badacze uważają, że otrzymuje się dokładniejsze dane, mnożąc ilość osadu przez 10/9 [1]).

V b. Oznaczenie siarki w faktysie.

Do pozostałości w kolbie po odpędzeniu eteru i wysuszeniu, dodaje się 1 gr. MgO lub ZnO i 20 cm^3 kw. azotowego z bromem [2]), i ogrzewa początkowo na łaźni wodnej, potem na łaźni piaskowej aż do rozłożenia się substancyj organicznych. Potem, o ile kolba jest ze szkła „Pyrex“ odparowuje się do suchości, praży aż do zniknięcia dymów tlenków azotu, dodaje rozcieńczonego HCl, sączy i określa w przesączu H_2SO_4 zapomocą $BaCl_2$. Jeżeli nie można używać szkła „Pyrex“, to po rozłożeniu substancyj organicznych, płyn z kolby zlewa się do parowniczki, odparowuje się, rozkłada azotany przez kilkakrotne odparowanie z 5 cm^3 stężonego HCl, rozpuszcza w rozcieńczonym HCl i strąca H_2SO_4 zapomocą $BaCl_2$.

VI. Oznaczenie innych napełniaczy.

Oprócz bitumin i faktys, guma może zawierać z pośród napełniaczy organicznych klej zwierzęcy, celulozę i sadzę, a z nieorganicznych najrozmaitsze sole mineralne. Te napełniacze nie dają się określić zapomocą spalenia na popiół, gdyż organiczne spalą się, a nieorganiczne mogą ulec rozmaitym zmianom: węglany przechodzą w tlenki, sole antymonu i rtęci mogą wysublimować, niektóre siarczki przechodzą w tlenki etc. Jedyny sposób oznaczenia ogólnej ilości tych napełniaczy jest rozpuszczenie gumy

---

[1]) Luff Schmelkes str. 196.

[2]) HNO_3 o c. wł. 1,4 zmieszany z niewielkim nadmiarem bromu.

w takim rozpuszczalniku, któryby rozpuścił gumę wulkanizowaną i nie naruszył napełniaczy. Takiemi rozpuszczalnikami są: ciekła parafina i olej naftowy o p. wrz. 230—260°, z ciał wysoko wrzących anisol i czterochloroetan z ciał niżej wrzących. Wulkanizowana guma rozpuszcza się w nich, depolimeryzując się kompletnie, a napełniacze pozostają w postaci gęstej zawiesiny. Zwykle używa się ciekłej parafiny, a anisol, jako produkt drogi, tylko w tych wypadkach, gdzie skonstatowano obecność cynobru lub Sb_2S_5, ciał rozkładających się w wysokiej temperaturze. Anisolu nie można używać w obecności związków ołowiu, gdyż mogą powstać nierozpuszczalne fenolany ołowiane.

Wykonanie oznaczenia. Około 1 *g.* gumy, wyekstrahowanej poprzednio acetonem, zalewa się 25 cm^3 ciekłej parafiny w zważonej erlenmeyerce na 200 cm^3 i ogrzewa się na łaźni piaskowej z chłodnicą powietrzną, dopóki cała guma się nie rozpuści. Następnie, po oziębieniu, dodaje się około 150 cm^3 benzolu i pozostawia w spokoju w ciągu 24 godzin. Po upływie tego czasu roztwór odwirowuje się w zważonych naczyńkach szklanych na wirówce elektrycznej. Gdy ciecz nad osadem stanie się zupełnie klarowna, ostrożnie ją się zlewa, nalewa nową porcję benzolu, zagotowuje, przy stałem mieszaniu pręcikiem szklanym, ostudza i znów wiruje. Tę operację powtarza się kilkakrotnie, dopóki zlewany benzol nie jest zupełnie bezbarwny. Wtedy zamiast benzolu nalewa się do osadu eteru naftowego, znów gotuje się, mieszając, odwirowuje, jeszcze raz przemywa eterem naftowym, potem alkoholem i eterem etylowym. Zwykle przy odwirowywaniu z benzolem osad nie trzyma się mocno na dnie naczyńka i przy zlewaniu trochę się mąci. Potem staje się za każdym razem zupełnie zwarty i można ciecz z niego zlać do ostatniej kropli. Jednocześnie wszystkiemi powyższemi odczynnikami przemywa się erlenmeyerkę i naczyńka suszy się przy 120° do stałej wagi i waży. Zamiast odwirowywania osadu z rozpuszczonej gumy można go zebrać na zważonym tyglu Gootch'a przemywając go temiż samemi odczynnikami, co wskazano powyżej, ale w tym wypadku to oznaczenie wymaga ogromnie dużo czasu. Gdy się ma suchy osad napełniaczy, można oznaczyć w nim przybliżoną ilość napełniaczy organicznych i nieorganicznych w sposób następujący: osad gotuje się z rozcieńczonym (1:5) *HCl*, sączy, przemywa dokładnie gorącą wodą, aż do zniknięcia reakcji na *HCl*, suszy i waży. Następnie spala, prażąc do stałej wagi. Różnica w wadze przemytego kwasem solnym osadu i popiołu da wagę napełniaczy organicznych. Odejmując tę ilość od ogólnej wagi napełniaczy otrzymamy wagę napełniaczy nieorganicznych.

VII a. Oznaczenie popiołu.

Jeżeli przy rozpuszczeniu w ciekłej parafinie widać, że guma nie posiada napełniaczy organicznych, a nieorganiczne w niewielkiej ilości i próba

jakościowa wskazuje na nieobecność węglanów, to napełniacze nieorganiczne można oznaczyć za pomocą spalenia gumy na popiół. W tym celu około 1 *g* gumy, poprzednio wyekstrahowanej acetonem, ostrożnie spopiela się w zważonym tyglu, umieszczonym w płytce azbestowej. Gumę oddestylowuje się przy możliwie niskiej temperaturze, potem umieszcza się tygiel na zwykłym trójkącie i wypraża się do stałej wagi [1]).

VII b. Oznaczenie siarki związanej z napełniaczami nieorganicznemi.

Gdy się oznacza ilość napełniaczy nieorganicznych zapomocą rozpuszczania gumy w ciekłej parafinie i odwirowania osadu, to siarkę związaną z tym osadem oznacza się w sposób następujący: Około 0,2 *g* tego osadu stapia się z mieszaniną (4:1) sodowo-saletrzaną, wziętą w znacznym nadmiarze (minimum 10 razy więcej niż osadu). Stop wyługowuje się gorącą wodą, sączy, zakwasza HCl i strąca H_2SO_4 zapomocą $BaCl_2$.

O ile tej operacji nie można dokończyć tego samego dnia, to nie należy stopu ługować na noc wodą, a pozostawić go w stanie suchym do następnego dnia. Jeżeli napełniacze nieorganiczne oznaczamy jako popiół, to siarkę oznacza się w popiele tym samym sposobem, t. j. przez stopnienie popiołu z sodą i saletrą.

VIII. Oznaczenie siarki ogólnej.

Od 0,5 — 1 *g* gumy z próbki wyjściowej wrzuca się do erlenmeyerki na 200—250 cm^3 ze szkła Pyrex, a gdy takiego niema, to do kolby z dnem okrągłem ze szkła jenajskiego, dodaje się 1 *g* MgO [2]) i zwilża HNO_3 o c. w 1,4. Jeżeli reakcja zachodzi bardzo gwałtownie, należy kolbę ochładzać w zimnej wodzie. Gdy skończy się wydzielanie tlenków azotu, dodaje się 15 cm^3 stężonego, dymiącego HNO_3 o c. w 1,54. (Uważać, by reakcja nie zachodziła zbyt gwałtownie). Po zupełnem rozłożeniu się gumy, dodaje się 2—3 cm^3 bromu i ogrzewa na łaźni piaskowej do słabego wrzenia płyn w kolbie powoli gęstnieje i zaczyna się pienić. Jeżeli przytem powstaje w niektórych miejscach zwęglenie, kolbę należy ochłodzić i dodać kilka cm^3 HNO_3 dym., a kiedy piana ma już jednostajne żółte zabarwienie, kolbę zdejmuje się z łaźni piaskowej, dodaje kilka kryształków $KClO_3$ i ostrożnie ogrzewa z początku na siatce azbestowej, następnie bezpośrednio na płomieniu stale kolbę obracając, dla równomiernego ogrzania. Proces jest skończony gdy substancja stanie się zupełnie sucha, biała i przestaną z niej wydzielać się ślady bronzowych dymów. Potem chłodzi się kolbę początkowo

---

[1]) Należy pamiętać, obliczając procentowe zawartości składników w wypadkach, gdy się pracuje z gumą ekstrahowaną, że należy obliczać je nie w stosunku do bezpośrednio użytej gumy lecz w stosunku do ilości gumy nieekstrahowanej, odpowiadającej ilości gumy zużytej.

[2]) Tego tlenku dodaje się w celu związania utworzonego wolnego H_2SO_4, który nie związany mógłby przy prażeniu częściowo się rozłożyć, częściowo ulotnić.

na świecącym płomieniu, zmniejszając powoli aż do zgaszenia. Bez tej ostrożności w ochładzaniu mogą pękać nawet kolby ze szkła Pyrex. Gdy kolba zupełnie ostygnie dodaje się 50—100 cm^3 rozcieńczonego (1 : 6) HCl i ogrzewa się na łaźni, dopóki cały osad nie rozpuści się. Jeżeli w mieszaninie gumowej były obecne sole baru, to w tym momencie wypadną one jako $BaSO_4$, i należy je zebrać, przemyć i zważyć. Jeżeli zaś tych soli nie było, to płyn w kolbie przesącza się, aby wydzielić ślady nierozpuszczalnej krzemionki, powstałej z talku, lub ze ścian kolby [1]; przesącz zagotowuje się i H_2SO_4 strąca się zapomocą $BaCl_2$. Oprócz $BaSO_4$ mogą wydzielić się kryształy $PbCl_2$, ale te rozpuszczają się w gorącej wodzie i należy tylko pamiętać, aby je dokładnie wymyć przy ostatecznem sączeniu $BaSO_4$.

Ilość siarki związanej z gumą oblicza się, odejmując od ilości siarki ogólnej wszystkie poprzednio określone siarki, mianowicie siarkę wolną, siarkę z faktysy i siarkę ze związków nieorganicznych.

IX. Oznaczenie chloru.

Przy analizie wyrobów gumowych wulkanizowanych na zimno chlorkiem siarki lub w wypadkach spornych, chlor oznacza się następującym sposobem:

Około jednego gr. gumy nadzwyczaj drobno pokrajanej, a najlepiej na pył zmielonej, topi się w obszernym tyglu niklowym z 20 *g* mieszaniny sody i saletry (4 : 1). Należy gumę możliwie dokładnie zmieszać z temi odczynnikami, wsypać do tygla i przykryć grubą, najmniej na 1 *cm*, warstwą czystej mieszaniny sodowo saletrzanej. Stop ługuje się wodą, ostrożnie zakwasza HNO_3, aby uniknąć zbyt gwałtownego wydzielania się CO_2 i miareczkuje się $^1/_{10}$ N $AgNO_3$, nadmiar $AgNO_3$ odmiareczkowując $^1/_{10}$ NH_4CNS w obecności soli żelazowej.

X. Zawartość czystej gumy.

Jak zaznaczyłam na wstępie, dotychczas nie istnieje sposób bezpośredniego określania gumy w mieszaninie gumowej. Jedynie, gdy guma nie zawiera napełniaczy organicznych, jak sadza, klej i t. p., a również cynobru, można stosować następującą metodę.

Gumę po ekstrakcji acetonem, chloroformem i ługiem alkoholowym, gotuje się z HCl (1:5), przemywa gorącą wodą i znów gotuje z kwasem solnym. Tę operację powtarza się trzykrotnie, przyczem guma traci wszystkie składniki nieorganiczne, które mogą ulec zmianie przy spaleniu (węglany, siarczki, tlenki i inne rozpuszczalne sole). Po dokładnem przemyciu gumy wodą i alkoholem, gumę suszy się i waży: następnie spala. Różnica w wadze przed i po spaleniu odpowiada zawartości gumy czystej, wraz ze związaną z nią siarką. Ażeby otrzymać ilość gumy samej trzeba od powyższych re-

[1]) Szkło Pyrex nadzwyczaj łatwo oddaje krzemionkę.

zultatów odjąć zawartość związanej siarki. Tę zawartość znamy z poprzednich określeń (rozdz. VIII). Ażeby te dane sprawdzić, można określić ogólną zawartość siarki w gumie wygotowanej z kwasem solnym i siarkę zawartą w pozostałości po spaleniu tej gumy. Różnica da ilość siarki bezpośrednio związanej z gumą. W takim razie ilość gumy, wygotowanej z *HCl* dzieli się na 2 części: w jednej określa się popiół i siarkę w nim, w drugiej części siarkę ogólną. Zwykle zaś oblicza się zawartość gumy pośrednio, mianowicie dodaje się otrzymane zawartości procentowe: wilgoć, suchy ekstrakt acetonowy, bituminy, faktysy, napełniacze lub popiół, związaną z kauczukiem siarkę i sumę tę odejmuje się od 100%. Różnica wykaże wagę gumy czystej. Jeżeli chodzi o przybliżone obliczenie surowego kauczuku, użytego do mieszaniny gumowej, to do ilości gumy chemicznie czystej trzeba dodać ilość żywic, wilgoć i 1—1,5% popiołu.

XI. Spółczynnik wulkanizacji.

Jest to stosunek siarki związanej do gumy chemicznie czystej, wyrażony w procentach.

Streszczenie przebiegu analizy.

Określenie:

A — Wilgoć zapomocą suszenia.

B — Ekstrakcja acetonem.

B_1 — Żywice.

Zmydlające się. Nie zmydlające się.

B_2 — Wolna siarka.

C — Bituminy i asfalty zapomocą ekstrakcji chloroformem.

D — Faktysy — zapomocą gotowania ługiem.

D_1 — Siarka w faktysie.

E — Napełniacze. E_1 — Organiczne.

E_2 — nieorganiczne.

E_3 — siarka.

F — Zamiast napełniaczy — popiół.

F_1 — siarka.

G — Siarka ogólna.

H — Siarka wulkanizacyjna = siarka ogólna — siarka wolna — siarka w faktysach — siarka ze związków nieorganicznych.

I — Guma czysta = 100% — ($A + B + C + D + E$, względnie $F + H$).

Odczynniki służące do wykonania analizy gumy:

1. Aceton musi być chem. czysty i suchy, p. wrz. 56—57° C.

2. Chloroform musi być suchy, świeżo destylowany, p. wrz. 61—62° C.

3. Ług alkoholowy przygotowuje się z chem. czyst. *KOH* lub *NaOH* i 95° alkoholu. Po rozpuszczeniu się wodorotlenku pozostaje męt od nie-

rozpuszczalnych w alkoholu węglanów. Roztwór trzeba zostawić w spokoju na 24 godzin i używać do analizy roztworu przezroczystego bez osadu.

Jeżeli w pracowni niema chemicznie czystego alkoholu, to oczyszcza się go przedtem przez nastawienie na KOH, gotowanie z odwrotną chłodnicą przez 24 godzin i następną destylację.

4. Normalna benzyna musi być sucha o c. w. 0,670 — 0,710.
5. Eter naftowy musi być suchy o c. w. 0,65.

LITERATURA.

Luff — Schmelkes: Die Chemie des Kautschuks.
Kurt Gottlob: Technologie der Kautschukwaren.
Journal of Eng. and Ind. Chemistry. **9.** 310.
Ibid. **10.** 518. — Ibid. **11.** 33. — Ibid. **12.** 673. — Ibid, **13.** 1031. — Ibid. **15.** 307. — Ibid. **16.** 397.

Bibljotekarce Wojskowego Instytutu Gazowego p. H. Bilińskiej składam serdeczne podziękowanie za pomoc w gromadzeniu literatury.

WŁADYSŁAW KIEŁBASIŃSKI.

O CHEMIZMIE INDYGOSOLI[1]).

Wobec tego, że o zastosowaniu indygosoli w technice kolorystyczno-farbiarskiej istnieje dość obszerna literatura, gdy tymczasem o ich budowie, fabrykacji, historji powstania i reakcjach, słowem — o stronie chemicznej posiadamy znacznie mniej danych i to rozrzuconych w patentach i pismach przeważnie francuskich i angielskich, mówić będziemy wyłącznie o chemizmie indygosoli, korzystając ze źródła wyżej wspomnianego, jak również z miarodajnych źródeł prywatnych.

Indygosole są kwaśnemi estrami kwasu siarkowego. Z estrami temi my chemicy mało mamy do czynienia. Jedynym więcej nam znanym przedstawicielem tej grupy jest kwas etylosiarkowy $C_2H_5O.SO_3H$.

Natomiast większe znaczenie posiadają estry te w chemji biologicznej, są one bowiem stałemi składnikami moczu. A ciekawą jest celowość ich powstawania. Przy rozkładzie pokarmów w organiźmie zwierzęcym tworzą się trujące fenole lub ich związki. Organizm walczy z nimi, przeprowadzając je, prawdopodobnie w nerkach, w nieszkodliwe estry siarkowe.

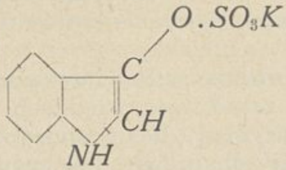
Bauman wydziela z moczu ester fenolu i parakrezolu.

Dla nas chemików ważnem jest spostrzeżenie, że estry te z alkaljami tworzą nader trwałe połączenia. Za to łatwo rozkładają się one w obecności kwasów. Baumann, jak przystało na fizjologa, najpierw karmił psy fenolem i otrzymał kwas fenolosiarkowy, a potem dopiero otrzymał go laboratoryjnie, działając na fenol w rozczynie alkalicznym za pomocą $K_2S_2O_7$.

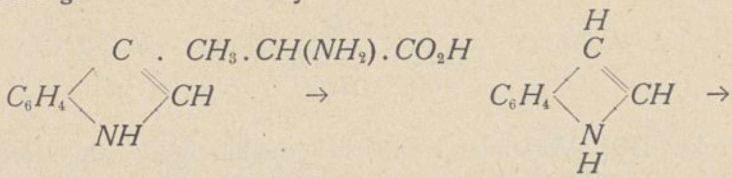
[1]) Odczyt wygłoszony w Łódzkim Oddziele Pol. Tow. Chem. dnia 14 lutego 1927.

W moczu jednak wykrył on prócz wspomnianego estru fenolowego kwasu siarkowego związek, który, zwłaszcza przy zastosowaniu środka utleniającego, dawał indygo.

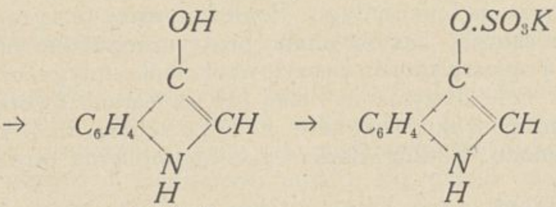
Jestto znany indykan moczowy, t. j. sól potasowa estru indoksylosiarkowego



Normalny indykan moczu powstaje z indolu, a właściwie z tryptofanu podczas procesu gnicia ciał białkowych w kiszkach.

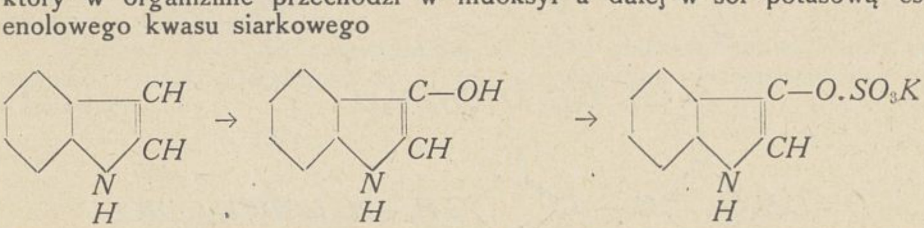


Tryptofan (alanin rzędu indolowego) indol

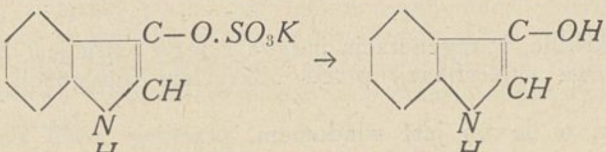


indoksyl indykan

Bayer, który w tym czasie pracował nad określeniem budowy indyga, sądził że indykan moczowy jest estrem kwasu siarkowego leukoindyga, gdy Bauman twierdził, że jest on indoksylem. Fizjolog ten karmi znów psy indolem, który w organiźmie przechodzi w indoksyl a dalej w sól potasową estur enolowego kwasu siarkowego



Sól ta pod działaniem kwasu dawała indoksyl a nie leukoindygo.



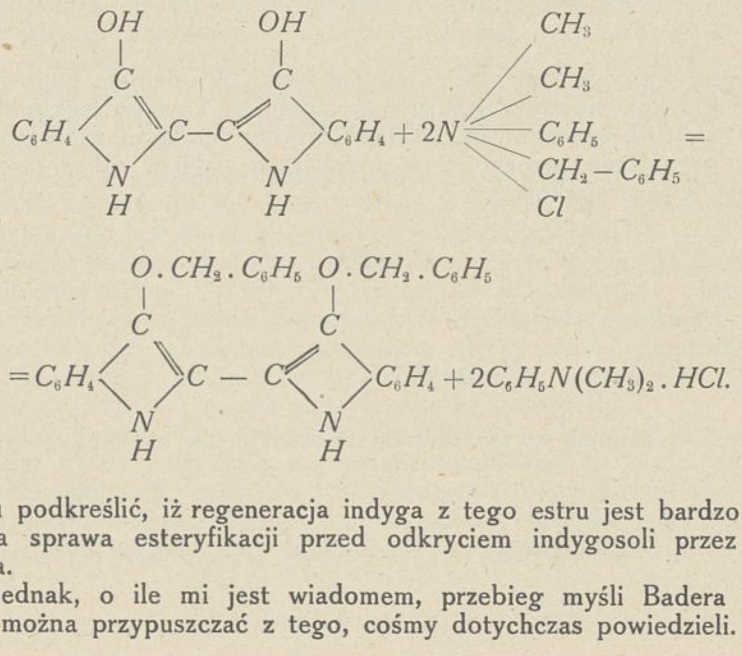
Wtedy Baeyer działał na leukoindygo $K_2S_2O_7$, otrzymał jednak zaledwie ślady, jak sądził, estru kwasu siarkowego z leukoindygiem, którego własności różniły się jednak od indygosoli do tego stopnia, że dotychczas nie jest jasnem, jakie ciało miał on w ręku.

Bądź co bądź metoda esteryfikacyjna Baumanna, polegająca na działaniu $K_2S_2O_7$ na enole, do wytwarzania estrów fenolowych leukoindyga nie nadaje się.

Natomiast łatwą i racjonalną metodę wynalazł Verley, działając na enole chlorokwasami w obecności zasad trzeciorzędnych, przeważnie kwasem chlorosulfonowym z dodatkiem pirydyny. W ten sposób otrzymywał on estry fenolu, gwajakolu i t. d. o wydajnościach prawie ilościowych albo w celu oczyszczania fenoli, albo też w celu syntezy związków nowych, jak n. p. waniliny, eteru metylowego aldehydu protokatechusowego.

$$C_6H_3 \left\langle \begin{array}{ll} OH & 4 \\ O.CH_3 & 3 \\ CHO & 1 \end{array} \right.$$

W roku 1901 Vorlender i Drescher opublikowali cały szereg estrów leukoindyga, otrzymanych z kwasami organicznemi, jak octowy, propionowy, benzeosowy i t. d. przez działanie ich bezwodników lub chlorokwasów przy niskiej temperaturze na leukoindygo. Ponieważ estry te są rozpuszczalne tylko w ciałach organicznych, zastosowania praktycznego one nie znalazły. Dalej fabryka badeńska ogłasza sposób benzylowania leukoindyga, używany w technice kolorystycznej w celu otrzymania białej lub pomarańczowo-żółtej na tle indygowym za pomocą druku rongalitu z leukotropem, t. j. chlorodwumetylofenylo-benzylo-amonu. Podług Badera i Grandmougina powstaje:



Należy tu podkreślić, iż regeneracja indyga z tego estru jest bardzo trudną. Tak stała sprawa esteryfikacji przed odkryciem indygosoli przez Badera i Sündera.

A jednak, o ile mi jest wiadomem, przebieg myśli Badera nie był taki, jak można przypuszczać z tego, cośmy dotychczas powiedzieli.

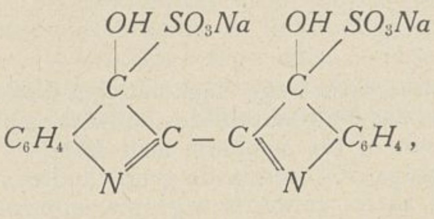
Bader, pracując u Prochorowa w Moskwie, wciąż myślał nad uproszczeniem sposobu barwienia i drukowania indantrenami; szukał w tym celu stabilizowanych leukozwiązków i z indantrenu przeszedł na indygo.

Wobec tego, iż farbowanie kadziowemi a zwłaszcza indantrenowemi barwnikami nie należy do łatwych, już fabryka badeńska polecała gotowe leukozwiązki z dodatkiem melasy lub cukru, jako środków chroniących od niepożądanego działania utleniającego powietrza.

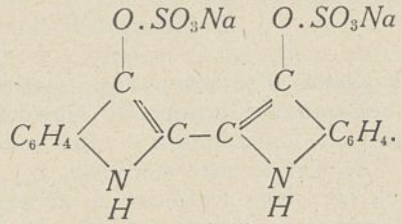
Firma ta proponowała również estry kwasu węglowego leukozwiązków barwników kadziowych.

W tymże celu uproszczenia barwnienia było proponowane dehydroindygo Kalba, które otrzymał on przez słabe utlenienie indyga za pomocą PbO_2 lub $KMnO_4$.

Związek dwusiarczynu sodu z dehydroindygiem jest izomeronem indygosolu:



Dehydroindygo,



Indygosol

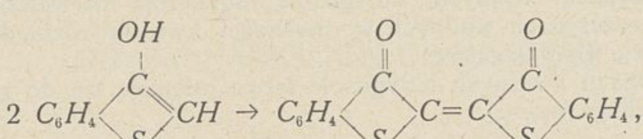
Dehydroindygo pod działaniem kwasów lub słabych alkalji regeneruje zaledwie 50% indygo, z powodu czego w praktyce nie przyjęło się ono.

Wszystkie te preparaty i ciała nie znalazły zastosowania w praktyce.

Dopiero Baderowi i Sünderowi udało się dzięki metodzie Verleya otrzymać żywotne estry enolowe leukoindyga i leukozwiązków barwników kadziowych, których sole są łatwo rozpuszczalne i w warunkach normalnych są stałe.

Bader działa na dokładnie wysuszone leukoindygo kwasem chlorosulfonowym w obecności pirydyny z początku na zimno, a potem przy temperaturze 50—60°C. Wydajność w r. 1924 dochodziła już do 90%. dziś zaś jest ona prawie teoretyczną.

Trudnem było do przewidzenia, że kwas chlorosulfonowy, który jak wiadomo, działa utleniająco, n. p. na oksytionaften przeprowadzając go w tioindygo

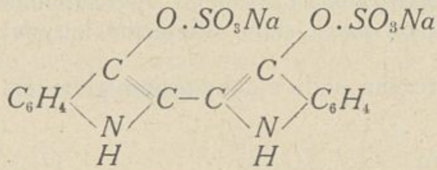


na tak wrażliwy związek, jakim jest leukoindygo, będzie działać wyłącznie esteryfikująco i to w wydajnościach teoretycznych. Dziś, gdy experimentum docet, możemy sobie łatwiej wyobrazić przebieg tej reakcji. Podług wszelkiego prawdopodobieństwa kwas chlorosulfonowy w obecności pirydyny rozkłada się w następujący sposób:

$$SO_3HCl \rightarrow SO_3 + HCl.$$

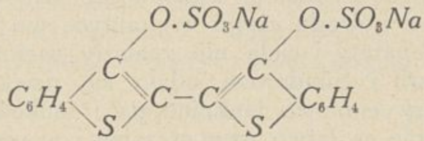
Zarówno SO_3 jak i HCl wiążą się z pirydyną, jako ciałem o własnościach wybitnie zasadowych i dla tego kwas sulfonowy w danym wypadku nie może działać na suche leukoindygo ani utleniająco ani destrukcyjnie, a tylko esteryfikująco.

Nazwa „indygosol“ jest skrótem indigo soluble. A na nazwę taką zasługuje to ciało w zupełności, jeżeli zważymy, że w 1 litrze wody, rozumie się, wolnej od elektrolitów, rozpuszcza się 300 *g* i więcej indygosolu. Budowa indygosolu *O* podług Badera i Sündera jest następująca:



Jestto więc sól sodowa estru kwasu siarkowego leukoindyga (l'éthesol sodique disulfurique du leuco indigo, das Natriumsalz des Schwefelsäurer esters des Leukoindigo — the sodium salt of the sulphuric acid ester).

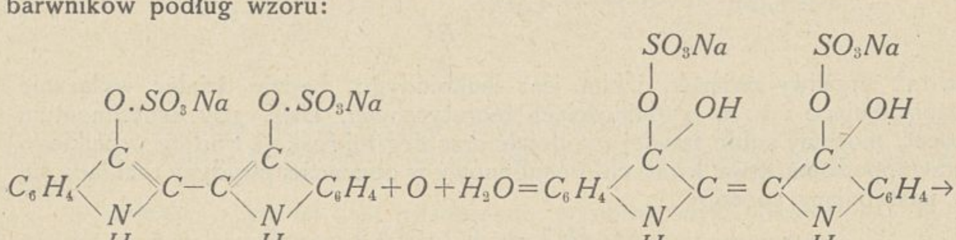
Że jest to ester-enolowy, t. j., że grupa SO_3 weszła do grupy hydroksylowej, nie ulega wątpliwości, ze względu na to, że wodór w grupie imidowej, *NH*, nie jest aktywnym, dalej, że otrzymuje się odpowiedni ester z tioindyga, posiadający wzór:

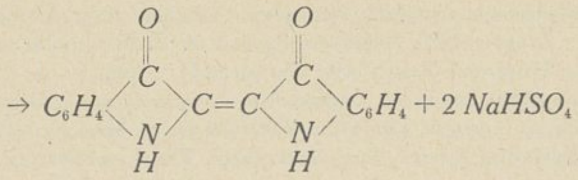


że związek ten jest trwały i łatwo rozpuszczalny w wodzie.

Indygosol jest ciałem trwałem w stanie suchym, na powietrzu nie rozkłada się. W rozczynie wodnym obojętnym lub alkalicznym, na powietrzu nie utlenia się: rozczyny takie można na powietrzu wyparowywać, przyczem utlenienia nie daje się zauważyć. Natomiast na światło indygosole są wrażliwe, jedne mniej, inne więcej. Eksponowane na światło czy to w stanie suchym czy to w rozczynach wodnych, indygosole regenerują barwniki, z których powstały. W rozczynach wodnych w obecności kwasów rozkładają się, jak prawie wszystkie estry kwasów.

W rozczynach kwaśnych indygosole łatwo utleniają się do pierwotnych barwników podług wzoru:





Wodorotlenek utlenia powoli na zimno i szybko na gorąco; *Cl*, *Br*, *J* działają momentalnie na zimno tak samo, jak $FeCl_3$, HNO_2, $(NH_4)_2 S_2O_8$, H_2CrO_4, $KMnO_4$. Dwa ostatnie utleniacze powodują utlenienie dalej idące, tworząc izatynę.

Za pomocą wymienionych środków przeprowadza się ester enolowy leukoindyga w barwnik, przyczem jednocześnie następuje proces hydrolizy i utlenienia.

Najdokładniej idzie proces utlenienia za pomocą chlorku żelazowego, który służyć może do ilościowego oznaczania indygosoli.

Z krótkiego tego opisu indygosoli pod względem chemicznym widzimy, iż mamy tu do czynienia z jednym z najważniejszych wytworów chemicznych doby ostatniej, który jest ciekawym zarówno dla chemika teoretyka jak i praktyka.

LITERATURA.

Charles Schreiner: Melliands Textilberichte 1924, Nr. 10, str. 670. Vortrag auf dem Kongress der Chemiker-Coloristen in Wien.

Schreiner & Peterhauser: L'Indigosol *O* poudre (*DH*). „Tiba“ luty 1925, str. 153.

Beil: Indigosole. Z. angew. Chem. **37**. 406. (1924).

— Chem. Zeit. **48**. 485. (1924).

Bader: Sur quelques dérivés nouveaux de l'Indigosol. „Tiba“, 1925, str. 61.

Smith: The Dyer and Calico Printer. **53** (nr. 633.) 215 i **54** (nr. 636). 26.

Rev. gén. des Matières Colorantes, 1924, str. 131.

Tagliani & Kraehenbuehl: Melliands Textilberichte, 1925, str. 107.

Perdanner: Melliands Textilberichte, 1925, str. 32.

Bader: Dérivés de l'Indigo, Chemie et Industrie, 1924, str. 449.

Vaucher & Bader: L'Indigosol *DH* en Teinture et en Impression. Chimie et Industrie, Maj 1924.

Peterhauser: The Dyeing of Wool, with Indigo. Society of Dyers and Colourists, Marzec 1926, str. 152.

Vaucher: Méthodes d'Application des Indigosols en Teinture et en Impression. Association des Chimistes de l'Industrie Textile Grudzień 1924, str. 42,

KSIĄŻKI NADESŁANE DO REDAKCJI.

Prace Zakładu Maszynoznawstwa Rolniczego Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego w Warszawie w okresie 1922—1925 wykonane pod kierunkiem Prof. Stefana Biedrzyckego. Nr. 1. Warszawa 1926, (stron 400 — 8⁰). — Dodatek do Roczników Nauk Rolniczych i Leśnych. Tom XVI.

W Sprawie Syndykatu Naftowego. Warszawa 1926. Nakładem Związku Polskich Producentów i Rafinerów Olejów Mineralnych w Warszawie, (str. 28 — 4⁰).

Dr. Inż. Stanisław Micewicz. *Problem Azotowy oraz jego znaczenie gospodarcze i wojenne.* Lwów 1926. Nakł. Ski akc. Książnica-Atlas — Odbitka z „Przyrody i Techniki“.

Pamiętnik Państwowego Instytutu Naukowego Gospodarstwa Wiejskiego w Puławach. Tom 7. Część A. — Kraków 1926. Nakładem P. Inst. N. G. W. w Puławach. Skład Główny: Księgarnia Rolnicza. Warszawa, Nowy Świat 35. (str. 531 — 8⁰).

Dr. Tadeusz Mieczyński. *Organizacja rolnictwa i stosunki rolnicze w Stanach Zjednoczonych Północnej Ameryki.* Bibljoteka Puławska Nr. 2. Kraków 1926. Wydawnictwo Min. Roln. i D. P. Nakładem Państw. Inst. Nauk. Gosp. Wiejsk. w Puławach. (str. 114 — 8⁰). Cena 3 zł.

Dr. Henryk Malarski. *Żywienie kur.* Bibljoteka Puławska Nr. 3. Puławy 1926. Wydawnictwo Min. Rol. i D. P. Nakładem Państw. Inst. Nauk. Gosp. Wiejsk. w Puławach. (str. 41 — 8⁰). Cena 1 zł.

IV. Sprawozdanie z działalności Zw. Zaw. Wielkiego Przem. Chemicznego P. P. za rok 1926. — Warszawa 1927. (str. 31. w. 8⁰).

Tom XVI. „Roczników Nauk Rolniczych i Leśnych" pod redakcją Prof. Dr. Wiktora Schramma, Poznań, Mazowiecka 26, zawiera m. inn. nast. prace: Królikowski Janusz: Metoda kolorymetryczna do określania barwy w maśle; — Płoski Witold: Wpływ różnych czynników na gromadzenie się alkaloidów w liściach bielunia podwórzowego; — Rostafiński Jan: Mocznik w roli zastępczej białka u dorosłego przeżuwacza, cz. II.; — Żółciński Jan: Nowa genetyczna fizyko-chemiczna teorja tworzenia się próchnicy (humusu), torfu i węgli kopalnych.

DZIAŁ SPRAWOZDAWCZY.

3. TECHNOLOGJA PALIWA I GAZOWNICTWO.

O kalorymetrycznem oznaczaniu wartości cieplnej paliw. — W. STEUER. — *Brennstoff-Chem., 7, 357—359, 375—381 (1926).*

W pierwszej części swej pracy autor daje historyczny zarys rozwoju metod kalorymetrycznych. Począwszy od klasycznych prac Lavoisier'a i Laplace'a scharakteryzowane są ważniejsze prace w tej dziedzinie, aż do ostatnich prac Rotha.

W części drugiej podaje autor szereg propozycyj ulepszenia oznaczeń kalorymetrycznych. Kompleks zagadnień z tem związany dzieli autor na: 1. dotyczące aparatury i 2. metody pracy. Pierwszą grupę zagadnień rozdziela dalej na dotyczące: a) materjału bomby, b) armatury. c) miseczki spaleniowej, a drugą grupę na kwestje: a) zapału i materjału do zapału, b) celowości usuwania powietrza z bomby, c) spalania paliwa w formie brykietu, czy też w formie luźnej, d) celowości oznaczania kwasu siarkowego i azotowego, powstających przy spalaniu. Następnie zajmuje się autor szerzej sprawą oznaczania wody powstającej przy spalaniu w bombie, a tem samem bezpośredniego oznaczania dolnej wartości kalorycznej.

Wyniki pracy autora można ująć w następujący sposób:

1. Równie dobre są bomby z wykładką emaljową, jak z wykładką platynową, lub sporządzone z materjału opornego na działanie kwasów (stal V_2A). Stosując paliwo w formie sproszkowanej unika się odpryskiwania emalji, gdyż, jak stwierdzono, pękanie emalji spowodowane jest wybuchowem spalaniem się brykietów i przyleganiem rozgrzanych cząsteczek paliwa do ścian bomby.

2. Zamiast platyny, względnie srebra powleczonego bromkiem srebra, można użyć niklu do sporządzania drutów biegunowych.

3. Miseczka do spalań z platyny nie jest celowa, gdyż przy materjałach spalających się trudno i bogatych w popiół platyna, przewodząca zbyt szybko wywiązane ciepło, powoduje niedokładne spalanie się. Najlepsza jest miseczka kwarcowa.

4. Zapałowy drucik żelazny należy zastąpić platynowym. Prawie równie dobry jest drucik niklowy, który się nie spala, lecz tylko się przetapia.

5. Zbyteczne jest usuwanie powietrza z bomby. Azot powietrza w bombie nie tworzy tlenków.

6. Stosowanie brykiecików powoduje błędy. Autor stosuje spalanie luźnego paliwa w osłonce z woskowego papieru. Tą metodą otrzymuje się wartości wyższe niż zwykle, a różnica jest tem większa, im więcej paliwo zawiera popiołu.

7. Oznaczanie kwasu siarkowego i azotowego, powstałych przy spalaniu, jest mało uzasadnione.

8. Autor opracował nową metodę bezpośredniego oznaczania dolnej wartości kalorycznej, polegającą na całkowitem pochłonięciu powstałej przy spalaniu wody, w specjalnie skonstruowanem naczynku absorbcyjnem. Zbyteczne staje się oddzielne oznaczanie wilgoci i wykonywanie analizy elementarnej.

8. Zmodyfikowaną metodą można wykonać oznaczenie w ciągu 30—35 minut. *J. D.*

Przegląd metod oznaczania części lotnych paliwa, proponowanych do chwili obecnej. — KREULEN. — *Glückauf-Bulletin Nr. 1, pod redakcją „Laboratorium voor Brandstof- en Olieonderzoek „Glückauf"" Rotterdam, odbitka z Bulletin de la Fédération des Industries Chimiques de Belgique,* ***4****, nr. 4, 5, 6 (1926).*

Zawartość części lotnych należy do cech najbardziej charakterystycznych dla danego paliwa, a rozliczne metody oznaczania tych części są najczęściej stosowane w laboratorjach. W ostatnich czasach ujawnia się dążenie do ujednostajnienia metod analitycznych, wszelkie zatem krytyczne ujęcia, odnoszące się do poszególnych zagadnień, mają duże znaczenie. W pracy Kreulena zebrano metody od najstarszych, aż do roku 1925. Metody lat ostatnich, oraz te, które są w różnych państwach stosowane powszechnie, omówiono w tej pracy szczegółowo i objaśniono 18 rysunkami.

Kreulen zajął się tylko metodami, mającemi na celu procentowe określenie części lotnych, z wyłączeniem metod destylacyjnych dla potrzeb przemysłowych oraz metod destylacyjnych w niskiej temperaturze. Opisy metod zebrano, ile możności, według literatury oryginalnej, przytoczonej w odsyłaczach.

Można powiedzieć, że obecnie w Niemczech najbardziej rozpowszechniona jest metoda Bochumeńska (Brockman) z zastosowaniem tygla Bertholda. We Francji na pierwszem miejscu stawiają metodę ogrzewania w wysokiej temperaturze, mianowicie metodę Sainte Claire Deville. W Belgji używają przeważnie metody podwójnego tygla. W Anglji posługują się metodą Lessinga, lub poleconą w r. 1923 przez Interim Report on Methods of Analysis of Coal (Fuel Research Board in England).

W Ameryce stosują ostatnią metodę amerykańską, a również w Holandji używają jej coraz więcej.

Ciekawe jest stwierdzenie, że coraz powszechniej stosuje się wyższe temperatury, począwszy od metody „Blähprobe" z palnikiem Mékera, aż do pieca elektrycznego z regulacją ogrzewania. Należy również stwierdzić, że większość metod proponowanych ma wybitne wady. *J. D.*

Badania nad wpływem zawartości popiołu w węglu kamiennym na obliczoną wartość kaloryczną węgla czystego. — **R. STUMPER.** — *Brennstoff-Chem.* **8,** *33—36 (1927).*

Jeżeli wartość kaloryczną bezpopiołowej czystej substancji węglowej suchego paliwa oznaczymy H_N (wartość netto), wartość kaloryczną suchego paliwa zawierającego popiół H_B (wartość brutto), oraz zawartość popiołu a, to wtedy:

$$H_B = H_N \cdot \frac{100 - a}{100} \text{ względnie } H_N = H_B \cdot \frac{100}{100 - a}$$

Wynika z tego, że obliczenie wartości kalorycznej netto tego samego węgla, ale z różną zawartością popiołu, powinno dawać stale te same wartości. Tak jednak nie jest.

Autor stwierdził na węglach belgijskich, że obliczona wartość kaloryczna węgla czystego zmniejsza się w miarę wzrostu ilości popiołu. Gdy ilość popiołu wynosi 18—20%, odchylenia przekraczają już granice błędów zwyktych metod kalorymetrycznych. To samo zjawisko potwierdziło się przy węglach z Zagłębia Saary.

W celu wyjaśnienia tego zjawiska, zbadano szczegółowo wszystkie możliwe jego źródła, jak błędne oznaczanie popiołu, zmiana składu elementarnego wraz ze wzrostem zawartości popiołu, straty przy oznaczaniu wartości kalorycznej, woda chemicznie związana w popiele, chemiczne przekształcanie jej substancji mineralnej połączone ze zjawiskami cieplnemi. Okazało się, że jedynie to ostatnie przypuszczenie jest słuszne. Dwa szeregi doświadczeń z węglami o sztucznie zwiększonej ilości popiołu, wykazały w jednym wypadku przyrost, w drugim ubytek wartości kalorycznej netto. Mianowicie dodatek SiO_2 powodował znaczny ubytek początkowej wartości kalorycznej, dochodzący do 3% przy 27·25% SiO_2. Natomiast przy dodawaniu do tego samego węgla popiołu z węgla Saareńskiego, wartość kaloryczna netto zwiększała się. W pracy pomieszczono 3 tabele i 4 wykresy. *J. D.*

O obliczaniu wartości kalorycznej paliw na podstawie ich składu chemicznego. — **R. VONDRACZEK.** — *Brennstoff-Chem.* **8**, *22—23 (1927).*

Autor zwraca uwagę, że niedawno proponowany wzór Steuera[1]), napozór skomplikowany, po przeliczeniu da się wyrazić:

$$\text{W. Kal. górna} = 81\,C + 345\,H - 30{\cdot}6\,O + 25\,S$$

a w tej formie nieznacznie różni się od wzoru Dulonga, który analogicznie przeliczony przybiera kształt:

$$\text{W. Kal. górna} = 81\,C + 345\,H - 43\,O + 25\,S.$$

Wzór Steuera różni się zatem jedynie większym ujemnym współczynnikiem tlenu. Już ta prosta forma nasuwa przypuszczenie, że wzór Steuera, jak inne tego typu, nie jest wystarczający.

Autor przytacza wzór własny:

$$\text{W. Kal. górna} = (78{\cdot}6 + 2{\cdot}8\sqrt[4]{100 - C'}) \cdot C + 270\ (H - 0{\cdot}1\,O) + 25\,S$$

gdzie C' oznacza zawartość C w węglu czystym. Wzór ten można przekształcić z dostateczną dokładnością dla celów praktycznych w formę:

$$\text{W. Kal. górna} = (89{\cdot}1 - 0{\cdot}062\,C') \cdot C + 270\ (H - 0{\cdot}1\,O) + 25\,S.$$

---

[1]) p. „Przemysł Chem. **11**, 273 (1927).

Według zutora wzór ten wytrzymał dobrze próbę pięcioletniego stosowania w jego laboratorjum. Różnice między wartością obliczoną, a zmierzoną, wynoszą z reguły mniej niż 0·5%, a różnice ponad 1% należą do rzadkości. Autor twierdzi, że jego wzór sprawdza się chemicznie czystemi ciałami różnej budowy, oraz nadaje się dobrze i do paliw płynnych.

Po krytycznem rozpatrzeniu wzoru Steuera, autor wykazuje, że nie jest on dostatecznie dokładny i że błędy jego są największe przy dużej zawartości wody w paliwie.

Odstępstwa, które wykazuje w niektórych wypadkach jego własny wzór, widzi autor przedewszystkiem w błędach analizy i trudności dokładnego określenia ilości tlenu. Równocześnie zauważył on, że przy węglach silnie zwietrzałych, otrzymujemy przez rachunek za wysoką wartość kaloryczną, i przypuszcza, że przez proces utleniania powstały w nich związki, wymagajace wprowadzenie do wzoru specjalnych spółczynników. *J. D.*

Graficzna analiza gazów generatorowych. — Dr. n. t. JAROSŁAW DOLIŃSKI. — *Gaz i Woda (Przegiąd Gazowniczy i Wodociągowy), 7, 5 (1927).*

Autor rozwija zasadę zastosowania trójkąta Gibbs'a do analizy gazów generatorowych, stwierdza mianowicie, że do ścisłej charakterystyki tych gazów wystarczająca jest znajomość procentowej zawartości CO_2 oraz wartości kalorycznej, oznaczonej zapomocą kalorymetru „Union", względnie jakichkolwiek dwóch innych cech badanego gazu. Zawartość reszty składników, oraz wszelkie cechy gazu wyznacza się graficznie. Sposób zastosowania tej zasady wyjaśniają dwa rysunki, załączone do artykułu. *J. Cz.*

7. PRZEMYSŁ ELEKTROCHEMICZNY.

Elektrolityczna produkcja wodoru. — A. E. KNOWLES. — *Chemistry and Industry 45, 121 i 137 z 19 i 26, II (1926).*

Znany konstruktor rozpowszechnionej aparatury dla produkcji wodoru drogą elektrolityczną, A. Edgar Knowles podaje bliższe szczegóły swojej metody i omawia możliwości jej stosowania. Autor omawia naprzód różne metody otrzymywania wodoru, stwierdzając, że najtańszą z nich w zastosowaniu na wielką skalę jest metoda Badeńskiej fabryki Aniliny i Sody, polegająca na przeprowadzaniu mieszaniny gazu wodnego i pary ponad katalizatorami pod ciśnieniem. Ze względu na znaczną zawartość azotu w wodorze i ze względu na konieczność usuwania CO i CO_2 jest ta metoda dla hartowania olejów niewygodną.

Metoda Lanc'a, stosująca perjodyczną redukcję. porowatego tlenku żelaza i rozkład pary wodnej na zredukowanej i ogrzanej masie, wymaga dużych kosztów pracy i utrzymania aparatury. Proces Lindego, oparty na skraplaniu CO z gazu wodnego, w zastosowaniu dla przemysłu tłuszczowego, okazał się również niekorzystnym w porównaniu z elektrolizą.

Sposób elektrolityczny według autora jest w tem szczęśliwem położeniu, że wszystkie koszta ruchu opłacać może produkt odpadkowy metody t. j. tlen.

Metoda elektrolityczna pozwala zwiększać dwu i trójkrotnie wydajność aparatury przy niewielkiem tylko zwiększaniu zużycia energji.

Pojemność aparatury, odpowiadająca 1 amper-godzinie i jednej objętości otrzymanego wodoru przy 2 woltach spadku napięcia między dwoma elektrodami wzrasta

na 2 amper-godziny czyli dwie objętości przy 2,25 woltach i na 3 amp.-godz. lub 3 objętości przy 2,5 woltach.

Na wyprodukowanie 1 m^3 H_2 potrzeba w tych warunkach 4,8, 5,4, względnie 6,0 Kwg. Zużycie *KOH* lub *NaOH* jest znikome, zużycie wody destylowanej do elektrolizy jest o 10% wyższe od teoretycznego. Przez dłuższy czas metoda posługiwała się tkaniną stalową dla rozdzielania przestrzeni anodowej od katodowej. Jedna z takich bateryj szła przez dziesięć lat bez wymiany. Przy dużej gęstości prądu taka diafragma może jednak ulegać polaryzacji i powodować powstawanie mieszaniny wybuchającej. Dlatego w ostatnio stosowanem wykończeniu metoda posługuje się diafragmami z tkaniny azbestowej. Tkanina ta jest w zupełności wytrzymała na działanie wodorotlenków alkaljów, a pozwala otrzymywać wodór zupełnie wolny od tlenu, wobec czego zbyteczne jest w tym wypadku przeprowadzanie wodoru nad katalizatorami dla splania tlenu.

Pierwsza instalacja systemu Knowlesa wybudowana dla hartowania olejów w r, 1910—11 w Bromboro u firmy Lewer Bros, składała się z 200 cel, zużywających 440 woltów i przepuszczających 2.000—3.000 amperów. Obecnie buduje się w Pierrefitte we francuskich Pyrencjach 600 cel o pojemności stałej 7.500 amp. Ostatnio wymienione urządzenie ma produkować wodór dla syntezy amonjaku.

Autor zaleca stosowanie takich instalacyj dla produkcji wodoru do syntezy amonjaku na odpadkowej energji elektrycznej, której ilości w ciągu doby zą najczęściej zmienne. Jako przykład podaje autor instalację w Bussi przy elektrowni wodnej, zasilającej Neapol w energję elektryczną. Są tam cele, przepuszczające 4.166 amp. przy 2,25 woltów spadku, zaś 7.200 amp. przy 2,60 woltach spadku napięcia. Obciążenie waha się od 1.800—7.200 amp. na dobę zależnie od zużycia energji w mieście. *W. D.*

7. CERAMIKA, SZKŁO, CEMENT, MATERJAŁY BUDOWLANE.

Uwagi nad zasadowemi mieszaninami wapna, glinki i krzemionki. — W. DYCKERHOFF. — *Zement 14, 140—141, (1925).*

Reakcje chemiczne podczas ogrzewania mieszanin CaO, Al_2O_3 i SiO_2 przebiegają według autora w następujący sposób. Najpierw pozostaje z jednej strony $CaO . Al_2O_3$ z drugiej $2\ CaO . SiO_2$, przez co pierwotny układ potrójny przechodzi w inny, w którym występują dwa związki podwójne i nadmiar jednego ze składników pierwotnych. Reakcje te przebiegają w temperaturach do 1200° i w przypadku procesu wypalania klinkru na cement portlandzki w nadmiarze pozostaje CaO. Podczas dalszego ogrzewania, związki podwójne reagują z CaO, dając $5\ CaO . 3\ Al_2O_3$ i $3\ CaO . Al_2O_3$ oraz $3\ CaO . SiO_2$, przyczem gliniany przyłączają CaO stosunkowo łatwo, krzemiany bardzo trudno — dopiero w wysokich temperaturach. W temperaturze około 1800°, gdy następuje stopienie się mieszaniny, powstaje związek potrójny $8\ CaO, Al_2O_3, 2\ SiO_2$; aż do tego punktu w omawianym układzie potrójnym gliniany i krzemiany występują obok siebie w stanie równowagi.

Gliniany topią się łatwiej niż krzemiany. Temperatura topienia mieszaniny eutektycznej $3\ CaO . Al_2O_3 + 5\ CaO . 3\ Al_2O_3$ wynosi 1395°; temp. top. $2\ CaO . SiO_2$ — 2130°. Powyżej więc temperatury 1395° występują w układzie stałe krzemiany obok stopionych glinianów.

Jeżeli zastyga stop, złożony z glinianów i krzemianów, to najpierw wydzielają się kryształy $\alpha\ 2\ CaO . SiO_2$; kryształy te przechodzą w temperaturze 1420°

w $\beta 2\,CaO\,.\,SiO_2$, posiadający własności hydrauliczne. Podczas dalszego stygnięcia zestalają się gliniany (w temp. około 1380°) i otaczają zwartą masą utworzone już przedtem kryształy $\beta 2\,CaO\,.\,SiO_2$. Przemiana $\beta 2\,CaO\,.\,SiO_2$ na $\gamma 2\,CaO\,.\,SiO_2$ (w temp. 675°), nie posiadający własności hydraulicznych, której towarzyszy zwiększenie objętości i rozpadanie się wskutek tego masy krystalicznej na proszek, nie może się już odbyć. Dodanie zatem odpowiedniej ilości Al_2O_3 do szlamu na klinkier, zapobiega powstawaniu bezwartościowego $\gamma 2\,CaO\,.\,SiO_2$.

Autor starał się wyjaśnić, czy reakcje tworzenia się $3CaO.\,SiO_2$ i $8CaO.\,Al_2O_3\,.\,2SiO_2$ mogą przebiegać w niższych temperaturach i stwierdził, że w istocie oba te związki w stopach powstają już w temperaturze 1600°. Badania te jednak doprowadziły go do wniosku, że w piecach obrotowych, służących do wypalania klinkru, układy nie mogą osiągnąć stanu równowagi. Wskutek tego kwestjonuje on pogląd Rankin'a, że znajomość warunków równowagi w układzie $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ daje możność określenia budowy chemicznej klinkru. *J. K.*

Budowa chemiczna cementu. — **E. JÄNECKE.** — *Z. Elektrochem.* ***32****, 354—362 (1926).*

Za podstawę do rozważań budowy chemicznej cementu, autor przyjmuje prace G. A. Rankin'a (Z. anorg. allgem. Ch. **92**, 213—296, 1915), dotyczące warunków równowagi w układzie potrójnym $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, W. Dyckerhoff (Dysertacja, Frankfurt 1925) powtórzył prace Rankin'a i otrzymał identyczne wyniki z tym wyjątkiem, że stwierdził istnienie związku $8\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$ (patrz sprawozdanie poprzednie), którego Rankin nie znalazł. Opierając się na tych badaniach oraz na własnych pracach nad związkiem $8\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2$, autor podaje nowy model przestrzenny układu $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Równocześnie wyjaśnia w następujący sposób przebieg zjawisk podczas zastygania stopu, zawierającego powyższe składniki w stosunku, odpowiadającym składowi cementu portlandzkiego.

Ze stopu najpierw wydziela się tlenek wapnia, następnie $2\,CaO\,.\,SiO_2$, przyczem skład stopu stale się zmienia. W pewnym momencie zaczyna się wydzielanie $8\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2$. Ponieważ w przypadku wypalania klinkru procesy nie osiągają stanu równowagi, stop nie zastyga całkowicie w tym punkcie, lecz przez ciągłe wydzielanie się zarówno $2\,CaO\,.\,SiO_2$ jak i $8\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2$ osiąga skład, w którym zaczyna wydzielać się nowy składnik $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$. Procesy nie osiągają stanu równowagi i w tym punkcie; więc stop nie krzepnie całkowicie, a następuje jedynie wydzielanie się $2\,CaO\,.\,SiO_2$ i $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$. Skład stopu ulega przez to ciągłej zmianie aż do chwili, w której osiąga skład mieszaniny eutektycznej $2\,CaO\,.\,SiO_2$, $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$ i $5\,CaO\,.\,3\,Al_2O_3$. W punkcie tym następuje ostateczne skrzepnięcie. W zestalonym stopie mogą być w różnych ilościach następujące związki: CaO, $2\,CaO\,.\,SiO_2$, $8\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2$, $3\,CaO\,.\,Al_2O_3$, $5\,CaO\,.\,3\,Al_2O_3$ oraz $3\,CaO\,.\,SiO_2$, powstający już w fazie stałej. Podobne zjawiska odbywają się i podczas wypalania klinkru, a więc cement może zawierać wszystkie wyżej wymienione związki obok niewielkich ilości masy szklistej.

Według autora związek $8\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2$ jest alitem, $2\,CaO\,.\,SiO_2$ belitem. Niewielkie ilości innych związków, zawierających żelazo, magnez i t. p., pochodzące z zanieczyszczeń surowców, istnieją niewątpliwie w cemencie, lecz nie mogą zmienić zasadniczego obrazu. Stwierdzono, że szczególnie związki żelaza wpływają znacznie na występowanie niektórych z wyżej podanych składników; rola związków żelaza jest jeszcze dotąd niezupełnie wyjaśniona.

W cemencie glinkowym prócz wyżej podanych składników według autora dużą rolę odgrywa związek $2\,CaO\,.\,Al_2O_3\,.\,SiO_2$. *J. K.*

Studja nad układem $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, Związek $8\,CaO \,.\, Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_2$. — W. C. HANSEN, W. DYCKERHOFF, F. W. ASHTON i R. H. BOGUE. — *Zement 16, 51—55, (1927).*

Specjalne badania, przeprowadzone dla rozstrzygnięcia spornej od wielu lat kwestji istnienia związku $8\,CaO \,.\, Al_2O_3 \,.\, 2\,SiO_2$, podanego po raz pierwszy przez E. Jänecke'go (patrz sprawozdanie poprzednie), wykazały, że związek ten nie istnieje. Podczas stapiania mieszaniny o składzie $8\,CaO + Al_2O_3 + 2\,SiO_2$ po osiągnięciu stanu równowagi otrzymuje się jedynie $3\,CaO \,.\, SiO_2$, $2\,CaO \,.\, SiO_2$ i $3\,CaO \,.\, Al_2O_3$. *J. K.*

Uchwała komisji ceramicznej Międzynarodowej Unji Chemji Czystej i Stosowanej w sprawie użycia określenia „przemysł ceramiczny".

Komitet, złożony z E. W. Washburn'a, H. Ries'a i S. A. Day'a, przedstawił Amerykańskiemu Towarzystwu Ceramicznemu referat w sprawie rozszerzenia określenia „ceramika" względnie „przemysł ceramiczny". Dla wyjaśnienia, czy rozszerzenie tego pojęcia na przemysł szklarski, cementowy, emaljerski i t. p. nie będzie naruszało zasad etymologji, komitet ten zwrócił się do prof. W. A. Oldfather'a z uniwersytetu w Illinois z prośbą o zbadanie etymologji słowa ceramika. Prof. W. A. Oldfather wyjaśnił, że słowo ceramika w językach nowoczesnych przyjęto ze słowa greckiego *κεραμος*, mającego swój źródłosłów w słowie sanskryckiem, oznaczającem działanie ognia t. j. wypalanie. Słowo *κεραμος* było używane przez Greków pierwotnie dla określenia przedmiotów, otrzymanych przez działanie ognia, a później dopiero znalazło zastosowanie dla określenia wyrobów z gliny. Opierając się na tych wyjaśnieniach, wyżej wspomniany komitet proponuje używanie słów „przemysł ceramiczny" („ceramika") dla oznaczenia przemysłu, zajmującego się wytwarzaniem produktów przez działanie wysokiej temperatury z surowców glinokrzemianowych, krzemionkowych, glinkowych i wapniowych, pochodzenia mineralnego. Komitet ten zaproponował następujący podział przemysłu ceramicznego:

1. przemysł ceramiczny w dotychczasowem znaczeniu (porcelana, fajans, wyroby kamionkowe i t. d.),
2. przemysł zapraw wiążących (wapno, cement),
3. przemysł szklarski,
4. przemysł emalierski,
5. przemysł wyrobów ogniotrwałych (niemetalicznych),
6. przemysł materjałów szlifierskich,
7. przemysł wyrobów izolujących dla przemysłu elektrotechnicznego, wyrabianych z gliny jako surowca podstawowego.

Referat tego komitetu został przedstawiony na III. Konfer. Międz. Chem. w Lyonie w r. 1922. Komisja ceramiczna uchwaliła przyjąć go za podstawę prac, mających na celu ustalenie znaczenia słów „przemysł ceramiczny". Po dyskusji, jaka odbyła się na IV. Konfer. Międz. Chem. w Cambrigde w r. 1923, propozycje tego komitetu zostały przyjęte całkowicie. W dyskusji podnoszono trudności, na jakie natrafi wprowadzenie w życie powyższej uchwały. Trudności te są jednak natury czysto formalnej, a mianowicie najważniejszemi są: układ taryf celnych, dzielących inaczej wchodzące w grę rodzaje przemysłu, oraz brak łączności pomiędzy odpowiedniemi organizacjami zawodowemi.

Przez zmianę przepisów prawnych np. przy zmianach taryf celnych, trudności te dadzą się łatwo usunąć. Najważniejszym argumentem za wprowadzeniem w czyn powyższej uchwały jest, że wszystkie wyżej wymienione rodzaje przemysłu posługują się wspólną metodą pracy — działaniem wysokiej temperatury, oraz że wyroby

gotowe mają jednakowy skład chemiczny pod względem jakościowym i różnią się jedynie stosunkami ilościowemi poszczególnych składników.

Argument ten pozostanie zawsze prawdziwy i sztuczny podział, istniejący dzisiaj, będzie musiał prędzej czy później ustąpić miejsca nowej klasyfikacji, opartej na podstawach naukowych. Dotychczasowy brak formalnej łączności pomiędzy wyżej wspomnianemi rodzajami przemysłu, tłumaczy się tem, że do niedawna te gałęzie przemysłu były bardziej sztuką niż technologją w znaczeniu nauki. Dziś, gdy badania naukowe coraz dalej wkraczają w tę dziedzinę, coraz bardziej uwidacznia się wspólność tych gałęzi przemysłu.

Pożądane więc byłoby, aby wszystkie państwa możliwie prędko zastosowały się do powyższej uchwały Unji. Polska może dać dobry przykład pod tym względem, korzystając z opracowywanej obecnie zmiany taryfy celnej. *J. K.*

Własności fizyczne mas ceramicznych. — **F. SINGER.** — *Z. Elektrochem.* ***32,*** *382—395 (1926).*

Autor podaje następującą klasyfikację wyrobów ceramicznych:

A) Wyroby porowate.

1. Materjały budowlane,		2. Naczynia.	
α) zabarwione po wypaleniu	β) słabo zabarwione po wypaleniu	α) zabarwione po wypaleniu	β) białe po wypaleniu
cegły, pustaki, dachówki, wyroby terrakotowe, dreny.	wyroby szamotowe, inne wyroby ogniotrwałe.	wyroby starożytne, garnki, doniczki, fajans zwyczajny, majolika, kafle.	fajans, fajans wapniowy, fajans skaleniowy albo twardy, wyroby sanitarne, wyroby z gliny ogniotrwałej.
I. Wyroby ceglarskie.	II. Wyroby ogniotrwałe.	III. Wyroby garncarskie.	IV. Fajans.

B) Wyroby nieporowate.

a) Nieprzeświecające lub tylko na brzegach (wyr. kamionkowe).

1. Materjały budowlane.		2. Naczynia.	
α) zabarwione po wypaleniu	β) słabo zabarwione po wypaleniu	α) zabarwione po wypaleniu	β) białe po wypaleniu
klinkier, płytki do podłóg, rury kanalizacyjne.	wyroby kwasotrwałe, izolatory.	wanny, wyroby dla przemysłu chemicznego.	wyroby kamionkowe, wyroby Wedgewood'a i t. p.

V. Wyroby kamionkowe.

b) Przeświecające (porcelana).

1. Materjały budowlane.	Naczynia.
Płytki do wykładania ścian, wyroby z twardej porcelany do wykładania młynów bębnowych, wyroby dla przemysłu elektro-technicznego.	Porcelana twarda, miękka, specjalne wyroby porcelanowe.

VI. Porcelana.

C) Wyroby steatytowe,

nieporowate i białe, słabo przeświecające, na powierzchni żółtawe.

VII. Wyroby steatytowe.

Powyższe wyroby mają następujący skład chemiczny, o ile pominąć niewielkie ilości zanieczyszczeń.

A) Wyroby porowate.

I. Wyroby ceglarskie.	II. Wyroby ogniotrwałe.	III. Wyroby garncarskie.	IV. Fajans.
$\left.\begin{matrix}MgO\\CaO\\FeO\\K_2O\end{matrix}\right\} Al_2O_3\text{-}SiO_2$	Al_2O_3 SiO_2 MgO Cr_2O_3 ZrO_2 TiO_2 C $Al_2O_3\text{-}SiO_2$ $CaO\text{-}MgO$ $Si\text{-}C$	$\left.\begin{matrix}MgO\\CaO\\FeO\\K_2O\end{matrix}\right\} Al_2O_3\text{-}SiO_2$	$Al_2O_3\text{-}SiO_2$ $K_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ $CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$ $K_2O\text{-}CaO\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$

B) Wyroby nieporowate.

V. Wyroby kamionkowe.	VI. Porcelana.
$\left.\begin{matrix}FeO\\K_2O\end{matrix}\right\} Al_2O_3\text{-}SiO_2$	$K_2O\text{-}Al_2O_3\text{-}SiO_2$

C) Wyroby steatytowe.

VII. Wyroby steatytowe

$MgO\text{-}SiO_2$

Z zestawienia tego wynika, że większość wyrobów ceramicznych stanowi układy złożone. Z kładów tych są zbadane dość szczegółowo SiO_2, Al_2O_3-SiO_2, MgO-SiO_2 i CaO-MgO. Autor przytacza wykresy, ilustrujące stan równowagi tych układów. W dalszym ciągu artykułu autor zwraca uwagę na wielką niejednorodność budowy wyrobów ceramicznych. Tylko bardzo mała część materjałów, użytych do fabrykacji wyrobów ceramicznych, wchodzi w reakcje chemiczne podczas wypalania. Przeważającą część masy stanowią niestopione kryształy materjałów surowych obok niewielkiej ilości kryształów związków nowoutworzonych, otoczonych masą szklistą. Dlatego też jest niemożliwe bezpośrednie przenoszenie wiadomości, zdobytych podczas badania układów o składzie, odpowiadającym składowi wyrobów ceramicznych, na te wyroby. Fakt ten zmusił do opracowania specjalnych metod badania własności fizycznych wyrobów ceramicznych.

Autor podaje szereg tablic, przedstawiających takie własności fizyczne wyrobów ceramicznych, jak: ciężar właściwy, porowatość, wytrzymałość na ciśnienie, wytrzymałość na rozerwanie, wytrzymałość na zgięcie, twardość, spółczynnik rozszerzalności pod wpływem ogrzewania, spółczynnik elastyczności, stałą dielektryczną i t. p. Z danych tych wynika, że pomiędzy wyrobami tego samego rodzaju istnieją bardzo wielkie różnice. Dane, odpowiadające różnym datom wyrobu za okres ostatnich kilkunastu lat, wskazują na znaczną poprawę najważniejszych własności fizycznych wyrobów ceramicznych. Na zakończenie autor wyraża pogląd, że własności fizyczne

wyrobów ceramicznych zależą w znacznym stopniu od rodzaju i ilości kryształów mullitu ($3\,Al_2O_3\,.\,2\,SiO_2$), najważniejszego związku, jaki powstaje podczas procesu wypalania. Występowanie tego związku w gotowych wyrobach ceramicznych, autor ilustruje szeregiem zdjęć mikroskopowych szlifów. *J. K.*

9. TECHNOLOGJA BARWNIKÓW I WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO.

JÓZEF TURSKI.

POSTĘPY WIELKIEGO PRZEMYSŁU ORGANICZNEGO I TECHNOLOGJI BARWNIKÓW.

A. Wielki Przemysł Organiczny.

Nowe jednostki przemysłowe.

Obrona przed groźnym niemieckim „Interessen Gemeinschaft", zwanym w skróceniu „I. G.", spowodowała w społeczeństwach angielskich zbliżone ugrupowania: W Anglji z inicjatywy A. Monda, powstaje zrzeszenie olbrzymich firm, a mianowicie: „Brunner Mond and Co. Ltd.", fabryka sody, — „British Dyestuffs Corporation", barwniki i produkty org., — „United Alkali Co.", produkty nieorganiczne, — „Nobel Industries Ltd.", środki wybuchowe.

Nowe to zrzeszenie z kapitałem zakładowym £ 56,803.000 zostało zgłoszone pod firmą „Imperial Chemical Industries Ltd." w skróceniu „I. C. I." dnia 4-go grudnia 1926 r. Na czele tego nowego zgrupowania stanął sam inicjator Sir Alfred Mond. Według prywatnych informacyj grupa ta rozpoczęła rokowania z grupą przemysłową francuską.

W Ameryce około firmy Du Pont de Nemours również zgrupowały się fabryki sody i koksownie w duże zrzeszenie przemysłowe pod firmą „Allied Chemical Co".

Powyższe zrzeszenia przewidują dalsze porozumienia celem wytworzenia wspólnego frontu obrony przed ambicjami „I. G.".

Ruch naukowy w przemyśle.

Ruch naukowy w przemyśle dąży do stopniowego restaurowania starych torów badań, zarzuconych podczas wojny i wytworzenia nowych dziedzin. Nową dziedziną obsorbującą większość umysłów badawczych na polu techniki produktów organicznych, stanowią reakcje katalityczne między tlenkiem węgla i wodorem, które dały niebywały sukces w syntezie alkoholu metylowego, produkcja którego na tej drodze osiągnęła już cyfrę 25.000 ton rocznie. Reakcja ta przebiega według równania

$$CO + 2\,H_2 = CH_3OH$$

pod ciśnieniem około 150—250 atm. przy temperaturze 230—300° C. w obecności katalizatorów (Patart — B. A. S. F. Chim. & Ind. **13**, 179, 189 (1925)).

Jednakże okazuje się, że reakcja ta kryje cały szereg dalszych możliwości otrzymania wyższych alkoholi według równania:

$$C_nH_{2n+1}OH + CO + 2\,H_2 = C_nH_{2n+1}CH_2OH + H_2O$$

W ten sposób otwiera się możliwość technicznie wartościowej syntezy alkoholu etylowego, otrzymywanego dotąd wyłącznie przez fermentację. Dalej egzystują dalsze możliwości zastosowania gazu wodnego dla otrzymania następujących równań:

$$2\,CO + 4\,H_2 = C_2H_5OH + H_2O$$
$$2\,CO + 2\,H_2 = CH_3COOH$$
$$3\,CO + 5\,H_2 = CH_3COCH_3 + 2\,H_2O$$

co dziś stanowi pierwszorzędny objekt zaciekawienia i badań fizykochemików organików. Stąd cała dziedzina przemysłowa techniki przetwórczo-rolnej spotkać się może z konkurencją wytworów czysto przemysłowych.

Proces Fischera, opierający się na równaniu:

$$3\,CO + 3\,H_2 = CO_2 + H_2O + 2\,CH_2 \text{ i t. d.}$$

zaprząta obecnie uwagę wielkich koksowni w Ruhrskim zagłębiu, które spodziewają się na tej drodze rozwiązania problemu niezwykle doniosłego produkcji ciekłego paliwa dla silników spalinowych z węgla i gazu wodnego.

P. M. Matignon wypowiada przypuszczenie (Chimie & Industrie, 1926, XI) możliwości otrzymania amin z amonjaku syntetycznego i węglowodorów drogą katalizy.

Zdolność katalitycznego przyłączania tlenku węgla, znalazła już swoje miejsce w patencie Schütz'a i Gelsenkirchner Bergwerk A. G. (P. R. Niem. 403489) dla związków aromatycznych. Według tego patentu z benzolu i CO otrzymuje się z dobrą wydajnością aldehyd benzoesowy. Wskrzeszono również dawne poszukiwania katalitycznej metody utleniania naftalenu na bezwodnik kwasu ftalowego, który interesuje już nie ze względu na indygo, lecz przedewszystkiem ze względu na syntezę antrachinonu.

Z innych nowości powojennych w dziedzinie barwników przedmiotem zainteresowania są estry enolowe bieli indygowej, znane pod nazwą zoli indygowych i mieszaniny nitrozamin z anilidami 2,3-oksynaftoesowego, znane pod markami rapidów oraz barwniki kadziowe perylenowe. We wszystkich innych dziedzinach kontynuuje się rozszerzenie doświadczeń, badanie których było zapoczątkowane przed wojną. Niektóre z tych dziedzin noszą jakoby cechy wyczerpania większych tematów, i nowe patenty np. w dziedzinie barwników azowych i indygoidów noszą raczej charakter spostrzeżeń dla dorobku teoretycznego, niż rzeczywistej wartości praktycznej. Te zdobycze w poszczególnych dziedzinach postaramy się w krótkim przeglądzie uwzględnić.

Postępy ważniejsze w dziedzinie związków alifatycznych.

Utlenianie metanu na drodze katalitycznej zgłosiła firma Bakelit Co (Zgł. P. R. Niem. B. 107556). Według zgłoszenia powstaje formaldehyd obok niewielkiej ilości alkoholu metylowego.

Laury B. A. S. F. zaprzątają uwagę innych firm. Firma Meister, Lucius & Brüning zgłosiła (Zgł. P. R. Niem. F. 47357) sposób zmydlania chlorku metylowego w obecności chlorku miedziowego do alkoholu metylowego. Badeńska Fabryka Aniliny i Sody opatentowała sposób otrzymywania cyjanku amonowego przez rozkład formamidu i amonjaku w obecności bauksytu, otrzymanych uprzednio z mrówczanu amonowego i amonjaku. (Zgł. P. R. Niem. B. 109494, B. 109720, B. 111458). Stickstoffwerke patentują działanie tlenku węgla i wodoru na cyjanamid wapnia (P. R. Niem. 417018). Du Bois zgłasza sposób bezpośredniego otrzymywania cyjanku amonowego z tlenku węgla i amonjaku (P. Ang. 214999) pod ciśnieniem przy zastosowaniu specjalnych katalizatorów.

Produkty pośrednie aromatyczne.

Uwagę współczesnych organików, zajmujących się produktami nitrowania, pochłaniają metody nitrowania, pozwalające stosować tlenki azotu, otrzymane po utlenieniu azotu. Myśl ta została ponownie wskrzeszoną, aby uniknąć kosztownego sposobu nitrowania wysokoprocentową mieszaniną nitrującą wzgl. kwasem azotowym. Eliminowanie z techniki nitroproduktów wysokoprocentowego kwasu azotowego i dymiącego kwasu siarkowego, a zastąpienie ich przez bezpośrednie nitrowanie tlenkami azotu w obecności katalizatorów regulujących miejsce, ilość grup nitrowych i wy-

dajność — stanowi jeszcze przedmiot studjów teoretycznych. Obecne prace o tworzeniu się nitropochodnych przez rozkład wodą związków addycji chlorków glinowego lub żelazowego, węglowodoru aromatycznego i tlenków azotu. Schaarschmidt (B. Ber. 1924, 57, 2065) np. z chlorobenzolu otrzymał tą drogą mieszaninę paranitro- i ortonitrochlorobenzoli w stosunku 77 : 23. Również otrzymywanie mieszaniny nitrującej z dwutlenku siarki i tlenków azotu, stanowi inny punkt wyjścia. P. S. Varma i D. A. Kulkarmi (J. Amer. Chem. Soc. 1925, 47, 143) podają opis działania dwutlenku siarkawego na dymiący kwas azotowy. J. B. Menke studjuje otrzymywanie nitropochodnych przez nitrowanie azotanami metali ciężkich w środowisku bezwodnika octowego (Pat. Ang. 235698). Przez nitrowanie acetoanilidu w obecności azotanu miedziowego w środowisku bezwodnika octowego otrzymał J. B. Menke 85% ortonitroproduktu. Stosując przy nitrowaniu fenolu azotan miedziawy i środowisko kwasu octowego, otrzymał ten sam autor wyłącznie ortonitrofenol. Przewaga ortopochodnych w tych produktach reakcji w niektórych wypadkach, może interesować technikę. Nitrowanie fenoli i krezoli w dalszym ciągu dostarcza obfitość tematów dla studjów w kraju posiadającym największe ilości tych produktów, to jest w Anglji (J. Soc. Dyes & Col. 1925, 41, 327; J. C. Soc. 1925, 127, 1599, 42, 498). Z prac tych zgłoszono do patentu otrzymywanie nitropochodnych 5-chloro-ortokrezolu (W. H. Webber, P. S. Brightmore i A. G. Bates, P. Ang. 230968).

Czescy chemicy V. Vesely i J. Kapp zbadali nitrowanie β-metylonaftalenu stężonym kwasem azotowym, otrzymując przeważnie 1-nitro-β-metylo- z domieszką 4-, 6-, 8-mononitroproduktów, z których główny produkt daje się z łatwością izolować i redukować siarczkami alkalicznemi, dając 1-amino-β-metylonaftalen. Przez dalsze nitrowanie tego produktu, powstają dwunitropochodne 1,5- i 1,8- (Rec. trav. chim. 1925, 44, 360). Doniosłe również zgłoszenie o trotylu zgłosił R. Gärtner (Zgł. P. R. Niem. G. 60395, 60610) tyczące się stabilizacji. Przyczynę nietrwałości trotylu autor widzi w domieszce czteronitrometanu.

L. Desvergnes w Mon. Scient. 1925, 15, 73, 149 opisuje metody oczyszczania w technice związków nitrowych. Acenaften znitrowali wprowadzając grupę nitrową w pozycję 3- G. T. Morgan i A. D. Sheasby (J. S. C. I. 1924, 43, 343; 1925, 44, 408). Otrzymany z tegoż związek aminowy sprzęga się ze związkami dwuazonowemi w pozycji 2-.

W redukowaniu nitrozwiązków do amin również poczyniono pewne postępy, stosując redukowanie wodorem w obecności katalizatorow. Te nowe drogi redukowania mają na celu usunięcie procesów wydzielania, niekiedy dość kosztownego, produktów redukowanych ze środowiska redukowania. G. Poma i G. Pellegrini opisują (P. Ang. 227481) sposób redukowania α-nitronaftalenu do α-naftyloaminy wodorem w obecności wody i katalizatorów pod ciśnieniem 4—5 atm. przy nader niskiej temperaturze 60°C.

Badeńska Fabryka Aniliny i Sody wspólnie z Tetrallin Ges. patentują redukowanie wodorem związków nitrowych, azoksy-, azowych i hydrazowych do związków aminowych w obecności katalizatorów (P. R. Niem. 406064). Zgłoszono również dodatkowe patenty o sposobach zapobiegania zatruciu tych katalizatorów (Zgł. P. R. Niem. B. 112274 i B. 115539). Są to zatem próby zmierzające do sposobów redukowania sposobem ciągłym, które są jeszcze dość odległe od ideału technicznego, aby przy niewielkiej aparaturze przy stałym dopływie węglowodoru aromatycznego, otrzymać stały równomierny odbiór czystego związku aminowego.

Znany stary środek redukujący, siarczki alkaliczne, oddawna stosowane w technice znów są wysuwane przez chemików, jako umiarkowany środek redukowania, w wypadkach gdzie zbyt energiczne działanie wodoru in statu nascendi nie daje się

stosować i szczególniej w wypadkach gdzie siarczkami daje się redukować w mieszaninie kilku nitrozwiązków tylko jeden, co pozwała go następnie, jako aminozwiązek wzgl. zasadę, łatwo eliminować lub wyodrębnić. (V. Vesely i Chudożiłow, Rec. trav. chim. 1925, 44, 354, Chem. Listy 1925, 19, 123),

R. N. Schreeve probuje przekonać, że stosowanie dwusiarczku sodowego do redukowania nitrobenzolu jest również ekonomicznem, gdyż otrzymuje się obok aniliny jako produkt uboczny tiosiarczan sodowy, produkt ceniony w produkcji masowej jako antichlor. Stara ta metoda, jak wiadomo, dotąd nie znalazła zastosowanie w technice w fabrykach aniliny.

H. H. Hodgson i H. Wilson (J. C. Soc. 1925, 127, 440) podają przebieg redukowania metachloronitrobenzolu siarczkami alkalicznemi, które prowadzi bądź to do metachloroaniliny, bądź też do aminotiofienoli lub dwusiarczków, a nawet trójsiarczków aminodwufenylowych przy stosowaniu wielosiarczków alkalicznych.

H. Bucherer zgłosił do patentu połączony sposób redukownnia i acetylowania związków nitrowych w środowisku lodowatego kwasu octowego tiosiarczanem sodowym. (Zgł. P. R. Niem. B. 107455). Inseresujących się chemizmem działania wodorosiarczków alkalicznych na kwasy nitrosulfonowe, odsyłamy do ciekawych studjów F. Raschiga p. t. Schwefel- und Stickstoffstudien 1924; Ann. 1925, i., 239.

Są pewne reakcje, wywołujące złudzenia ekonomiczne, do których należy zaliczyć w wielu wypadkach redukowanie i jednoczesne sulfonowanie nitrozwiązków kwaśnym siarczynem sodowym. Stara ta reakcja, pomimo szeregu usiłowań, szerszego zastosowania w technice nie znalazła, gdyż chemicy obawiają się skomplikowanego przebiegu reakcji, prowadzącego do niedających się przewidzieć produktów ubocznych.

J. S. Turski (Zakład W. Prz. Org. i Farb. Polit. Warsz.) zgłosił do patentu szereg produktów otrzymanych przez redukowanie nitrozwiązków kwaśnym siarczynem sodowym, np. kwas parafenylenodwuaminosulfonowy z paranitroaniliny z wydajnością czystego produktu około 85% teorji. (Pat. Pol. 3848). Związek daje z łatwością związek dwuazonowy, tetrazować natomiast daje się częściowo w specjalnych warunkach. Daje się stosować zamiast parafenylenodwuaminy i paraaminoacetoanilidu.

Firma Kalle & Co zgłosiła sposób otrzymywania naftotiodwuazoli z kwasu 2-naftyloamino-1-sulfonowego. Grupa sulfonowa w tym kwasie odznacza się niezwykle słabem wiązaniem, i dwuazonowy związek tego kwasu, potraktowany siarczkiem sodowym, tworzy wspomniany tiodwuazol, który przy redukowaniu rozszczepia się do aminotionaftolu. (P. R. Niem. 414853) przy otrzymywaniu z peri kwasu — kwasu α-naftylotioglikolowego.

Są to zatem dalsze działy rozwoju produktów pośrednich o nadbudowanych pierścieniach. zapoczątkowane przy grupie zasad rozantrenowych.

Dalsze badania nad produktami siarkowania z grupy zasad prymulinowych prowadzą R. Anschütz i G. Schultz, którzy z produktów siarkowania metaksylidyny wydzielili dwie zasady, a mianowie dehydrotio-metaksylidynę z grupą aminową w położeniu para do wiązania z pierścieniem tiazolowym, i izo-dehydrotio-metaksylidynę z grupą aminową w położeniu orto do pierścienia tiazolowego.

Prowadzono również dalsze studja nad produktami chlorowania. Toluol chloruje się w pierścieniu w obecności chlorku antymonowego lub glinowego, przyczem otrzymuje się prawie wyłącznie chlorotoluol z niewielką domieszką chlorku benzylowego. Obecnie O. Silberrad, C. A. Silberrad i B. Parke badali katalityczne działanie chlorku sulfurylu, w oberności którego otrzymują około 50% chlorku benzylowego. Firma Durand & Huguenin bada dalej chlorowanie aminów szeregu benzolowego (Ann. Repts. 1924, 9, 106). Tak np. z 2,5-dwuchloroaniliny otrzymała powyższa firma produkt o wzorze empirycznym C_6HCl_7NCl o p. t. 125^0 C.

Reakcja aminowania Bucherera przez podstawienie grupy aminowej na miejsce grupy oksy w obecności kwasu siarkowego, daje dalsze możliwości wyczerpujące tę obszerną dziedzinę. Firma Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer (P. Ang. 230457) zgłasza substytuowanie alifatycznymi dwuaminami grupy oksy w kwasach naftolosulfonowych. T. np. z kwasu Neville-Winther i etylenodwuaminy otrzymano kwas 1-β-aminoetylonaftyloamino-4-sulfonowy. Zdaje się jednakże, że nie udało się otrzymać wiązania dwustronnego dwuaminy z dwoma naftolami.

J. S. Turski i J. Daliński otrzymali przez kondensację benzydyny z formaldehydem czteroamino-dwufenyleno-dwufenylometan, który daje się heksazować, nie tworząc związku oktazonowego. (Zakł. Wielk. Przem. Org. i Farb. Pol. War.). Największej doniosłym faktem jest już wzmiankowany patent F. Schütza i Gelsenkirchner Bergwerks A. G. otrzymywania benzaldehydu (aldehydu benzoesowego) z benzolu i tlenku węgla w obecności chlorku glinowego w środowisku nitrobenzolu przy zwykłej temperaturze z wydajnością ca. 90%. H. H. Hodgson i British Dyestuffs Corporation zgłosili do patentu (P. Ang. 232392) metodę otrzymywania meta- i ortooksyaldehydów benzoesowych. P. St. Zj. Amer. 1531507 zgłoszony przez firmę National Aniline and Chemical Co. opiewa sposób otrzymania kwasu benzaldehydo-2,5-dwusulfonowego z ortochlorobenzoesowego aldehydu.

Jako jeden ze sposobów otrzymywania nitrowych pochodnych aldehydu oksybenzoesowego opracował F. A. Mason (J. C. Soc. 1925, 127, 1196) sposób przez zmydlenie nitrowanych produktów kondensacji aldehydów metaoksybenzoesowych z fosgenem t. j. metaaldehydofenylowych węglanów; t. np. otrzymuje się 6-nitrometaoksybenzoesowy aldehyd. Rupe i H. Vogler otrzymali (Helv. Chim. Acta, 1925, 8, 832) meta- i para-aminobenzoesowe aldehydy przez uwodornienie meta- i para-nitrobenzonitrylów w obecności niklu, jakokatalizatora. Przez nitrowanie metaoksybenzoesowego aldehydu otrzymali J. Tröger i H. Fromm (J. prakt. Chem. 1925, ii, III, 217) mieszaninę 4-. 2-, 6-nitrowych izomerów, wówczas, kiedy przez nitrowanie metametoksybenzaldehydu otrzymali wyłącznie 2-nitrozwiązek.

Fabr. Chem. Weiler-ter Meer (Zgł. P. R. Niem. C. 33783) zgłosiła sposób otrzymania aldehydów orto- i parabenzylobeozoesowych przez utlenianie produktu polimeryzowania mieszaniny orto- i parabenzylobenzylowego alkoholu.

Pojawiła się literatura tycząca się soli metalicznych kwasów sulfonowych aromatycznych (E. Ephraim i A. Pfister Helv. Chim. Acta 1925, 8, 229). Przez sulfonowanie pary naftalenu, otrzymali J. A. Ambler, D. F. J. Lynch i H. L. Haller (Ind. Eng. Chim. 1924, 16, 1264) przeważnie kwas 2,7-naftalenodwusulfonowy. K. Dziewoński (B. Ber. 1925, 58, 1211) przez sulfonowanie β-metylonaftalenu otrzymał β-metylonaftaleno-6-sulfonowy kwas, z którego otrzymał w dalszym ciągu 6-metylo-β-naftol i inne pochodne.

Nie bez znaczenia dla wyjaśnienia utleniających własności stopu wodorotlenku sodowego jest praca H. Shipley Fry i E. L. Schultze (J. Amer. Chem. Soc. 1926, 48, 958, 968) w której autorzy przy temperaturach 250—300° C, otrzymują z alkoholu, acetaldehydu, acetonu — octan sodowy względnie sodę i wolny wodór z wydajnością niekiedy około 90% teorji. Są to te temperatury stopu, w których często operuje technika zmydlania grup sulfonowych, i osiągania których ze względu na możliwy rozkład wzgl. utlenianie stara się unikać.

B. Postępy w dziedzinie barwników.

Ogólne wyjaśnienia i uwagi ekonomiczne.

Konsumcja światowa barwników oblicza się w przybliżeniu do 160,000 tonn rocznie. Przed wojną niemieckie fabryki eksportowały od 70—90% tej ilości. Nie-

które fabryki osiągały zawrotne cyfry, np. Badeńska fabryka aniliny i sody (B. A. S. F.) wyrabiała i eksportowała około 26%, Fabryki barwników dawn. Fr. Bayer, pospolicie tytułowane Bayerem 22% i takąż ilość Wytwórnie barwników dawn. Meister, Lucius & Brünning, zwane popularnie fabryką Hoechsteńską lub w skróceniu Hoechst,

W roku 1904 utworzyły się w Niemczech dwie grupy fabryk z sobą rywalizujących, z których porozumienie fabryk Badeńskiej, Bayera i Berlińskiej, nazywano związkiem „trzech B", druga grupa koncentrowała się obok firmy Hoechsteńskiej. Między temi ugrupowaniami, jako też z firmami zagranicznemi, następowały doraźne porozumienia w poszczególnych artykułach, zwane konwencjami na barwniki.

Wojna zasadniczo zmieniła dawne ustosunkowania, zmieniając poglądy narodów, państw, polityków i ekonomistów na przemysł barwnikowy w dążeniu do uzyskania niezawisłości od przemyslu niemieckiego, pomimo jego olbrzymich zasług naukowych, głównie dla przyczyn ogólnie znanych, gdyż przemysł ten stał się poniekąd źródłem siły militarnej wojujących Niemiec.

Założone podczas wojny wytwórnie barwników w państwach ententy wraz z dawnemi niewielkiemi wytwórniami, poderwały poważnie dotychczasowy monopol niemiecki. Następujące cyfry charakteryzują dobitnie te stosunki.

Wywóz niemiecki barwników w tonnach:

	1913	1923	1925	1926 półrocze I
Barwniki anilinowe i siarkowe	64288	28894,5	17364,6	10140,7
Indygo i jego pochodne	33353	3764,2	14868,7	6968,7
Barwniki antrachinonowe	11040	895,9	2185,2	1184
Razem barwników	108681	33554,6	34418,5	18293,4

W rezultacie przemysł niemiecki pracuje po wojnie w stosunku mniej więcej 30% do wytwórczości przedwojennej, udzyskując powoli pewne polepszenie z roku na rok. To stopniowe powiększanie się zbytu niemieckiego ilustrują cyfry.

Wywóz indyga niemieckiego w tonnach:

	1913	1923	1925	1926 półrocze I
Chiny	21360	2788,1	12191,8	5066,3
Stany Zjednoczone	3461	—	52,7	9,6
Indje holenderskie	323,9	106,3	251,6	283,1
Indje brytyjskie	935,5	66,7	374,6	169,3
Japonja	821,1	149,4	487	493,3

Wywóz barwników anilinowych i siarkowych w tonnach:

	1924	1925
Indje	1961,7	2251,6
Chiny	6866	1248,2
Indje holend.	195,6	577,9
Japonja	1537,5	733,8
Rosja	1414,3	1707,3
Stany Zjedn.	242,2	681,7
Anglja	369,7	581,9
Włochy	498,7	586,8
Szwajcarja	729,3	641,1
Holandja	502,4	932,8
Austrja	802,3	534,5
Czechosłowacja	2670,9	1984
Inne kraje	1238,5	4867
Razem	22028,9	17364,6

Z zestawień powyższych widać, że przemysł niemiecki odzyskuje stopniowo eksport do krajów nieuprzemysłowionych chemicznie. Statystyka Polski nie jest wykazywana w sprawozdaniach rynków światowych. Przed wojną konsumcja Polski była obliczaną w ogólnej liczbie około 7800 tonn barwników w różnych stężeniach, względnie pastach. Po wojnie, skutkiem obliczania cła w Polsce od wagi barwnika, przywożono z Niemiec wyłącznie wysokokoncentrowane typy, skutkiem czego zmniejszona powojenna konsumcja Polski, wygląda w cyfrach dość nikle.

Tak np. pierwsze półrocze 1926 roku daje następujące cyfry:

Barwniki	anilinowe, siarkowe, zasadowe	253,9 tonn,
„	alizarynowe	1,6 „
„	kadziowe	6,2 „

W tym imporcie barwniki niemieckie:

Barwniki	azowe, siarkowe, zasadowe	217,5 tonn,
„	alizarynowe	0,61 „
„	kadziowe	6,1 „

t. j. z 261,7 tonn przywozu ogólnego barwników w tym okresie przywieziono z Niemiec 224,2 tonny, a z innych kraji 37,5 tonny.

Przyjmując te cyfry tyczące się ogólnej sytuacji przemysłu niemieckiego, jako znaczne uszczuplenie rynków zbytu, sytuacja jego przy powrocie do stosunków ogólnych normalnych, nie przedstawia się bynajmniej tragicznie. Długoletnią, niezakłóconą pracą, zdobył sobie przemysł niemiecki ogromne zaufanie dla swych barwników, co stanowi znaczną przewagę nad obcą konkurencją, która dopiero musi stopniowo zdobywać sobie zaufanie. Jeżeli przyjąć, że kraje dawnej ententy całkowicie pokryją zapotrzebowania rynku wewnętrznego, które wynosi w liczbach zaokrąglonych dla

Anglji	18000 tonn,
Stanów Zjednoczonych	30000 „
Francji	12000 „
Italji	10000 „
Japonji	10000 „

otrzymujemy liczbę ogólną około 80000 ton, co stanowi połowę konsumcji światowej, pozostającej bezwzględnie pod większym wpływem przemysłu niemieckiego. Obecnie ta sytuacja jest jeszcze daleką od urzeczywistnienia, gdyż konkurencji niemieckiej brak szlachetniejszych, wysokocennych wyrobów. Charakterystycznym przykładem tego rodzaju stosunków, może służyć Japonja, w której w roku 1924 skonsumowano 7179 tonn barwników, syntetycznych wartości ogólnej około 34 miljonów jenów z czego 27% ilości, a 50% wartości zostało przywiezionych w zestawieniu następującym:

Barwników	zasadowych	115 tonn,
„	bezpośredn. baweln.	151 „
„	kwasowych	218 „
„	kadziowych	40 „
Indyga		1000 „

Zatem przywieziono do Japonji 1524 tonny wartości około 17 miljonów jenów, a przemysł krajowy wyprodukował 5655 tonn też wartości 17 miljonów jenów. Zatem cena barwników produkcji rodzimej wynosiła przeciętnie 3 jeny za kilogram, wówczas kiedy przeciętna cena barwników przywożonych wynosiła 11,15 jena. Jakkolwiek rząd japoński udzielił przy założeniu przemysłowi chemicznemu subwencji pod postacią gwarancji 80%-ej od kapitału zakładowego, co stanowi około 2 miljonów jenów rocznie, to obecnie celem zachęcenia do produkcji artykułów dotąd niefabrykowanych, jako to: rodanin, fuksyny, zieleni wełnianej, błękitu indantrenowego, udzielił

dodatkowej subwencji, stanowiącej około 100 tysięcy jenów rocznie. Czy ta subwencja okaże się dostateczną dla zmiany stosunków w myśl życzeń rządu japońskiego, przyszłość pokaże. W innych krajach również toczą się walki o całkowite opanowanie rynku wewnętrznego, stopniowo uwieńczane sukcesem, najwybitniejszym w Stanach Zjednoczonych, Anglji i Francji. Rozwój przemysłu barwnikowego we Francji charakteryzują cyfry produkcji fabryk francuskich, za wyjątkiem fabryki Saint Fons, filji szwajcarskiej, zbudowanej w toku 1924 na ogólną zdolność produkcji około 1500 tonn rocznie, która w tym zestawieniu nie została uwzględnioną (Chem. Tr. J. et Ch. Eng. (17) VII, 1925).

	1922	1923	1924 w tonnach.
Barwniki azowe	3575	5124	5781
„ siarkowe	1397	2132	4684
„ dwu- i trójfenilo-metanowe	560	673	940
„ alizarynowe	332	239	365
Indofenole, oksazyny i tioazyny	87	66	79
Różne (safraniny i tp.)	407	435	813
Indygo i indygoidy	1397	2132	4684
Razem	7755	10801	17346

(C. d. n.)

Nitrowanie celulozy w obecności kwasu fosforowego. — C. K KRAUZ i F. I. BLECHTA. Praga, Czechosłowacja. — *(The Chemical News* ***134****, 1 i 18 (1927).*

Autorowie rozpatrują złe strony stosowania kwasu siarkowego przy nitrowaniu celulozy. Kwas siarkowy częściowo bierze udział w estryfikacji celulozy i prowadzi do produktów o małej trwałości, których utrwalanie jest kłopotliwe, kosztowne i zużywa dużo czasu. Po próbach zastosowania do mieszaniny nitrującej zamiast kwasu siarkowego niektórych soli bezwodnych, autorowie wykonali szereg doświadczeń z syrupowatym kwasem fosforowym jako dodatkiem do kwasu azotowego.

Kwas fosforowy działa słabo odwadniająco w porównaniu z kwasem siarkowym. Azotany celulozy o 13% N można uzyskać tylko przy użyciu prawie bezwodnej mieszaniny nitrującej. W miarę zwiększania stosunku $H_3PO_4 : HNO_3$ ponad 1 : 1, otrzymuje się produkty coraz uboższe w azot. Szybkość estryfikacji cellulozy przy użyciu kwasu siarkowego jest kilka razy większa niż przy użyciu kwasu fosforowego. Jednak produkty otrzymane w obecności kwasu fosforowego, są znacznie trwalsze niż produkty otrzymane przy użyciu kwasu siarkowego. Próba Horna przy 130° C. wykonana z produktami mytemi zimną wodą i gotowanemi 15 minut z 0,1%-owym roztworem sody wykazała, że azotany cellulozy pochodzące z mieszanin zawierających kwas fosforowy, nie ulegały rozkładowi nawet po 75 minutach ogrzewania, podczas gdy taksamo traktowano próbki, pochodzące z nitrowania wobec H_2SO_4 wybuchały po kilku minutach. Wymyte próbki nie dawały po rozkładzie substancji organicznej żadnej reakcji na H_3PO_4 w przeciwieństwie do próbek otrzymanych pod działaniem H_2SO_4, dających w tych warunkach osad z chlorkiem baru.

Przez nitrowanie cellulozy zapomocą mieszaniny $HNO_3 + H_3PO_4$ otrzymuje się całkiem stałe nitrocellulozy po prostem wymyciu w czystej wodzie, zaś ich miażdżenie i utrwalanie może być bez obawy pominięte.

Ważnym czynnikiem w ewentualnym zastosowaniu metody na dużą skalę jest cena kwasu fosforowego. *W. D.*

Wydawca: **„Chemiczny Instytut Badawczy", Warszawa.**
Redaktor odpowiedzialny: **Prof. Dr. Kazimierz Kling.**

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.